JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 476.

MIT 6 FIGUREN IM TEXT.

1929

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

Chemistry Lib.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

QD 1
J9
v. 476-477
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhalt des 476. Bandes.

Seite

Alfred Treibs, Molekülverbindungen der Porphyrine. Mit 1 Figur im Text 1

N. D. Zelinsky und R. J. Lewina, Über das Verhalten der gesättigten bi- und tri-cyclischen Terpenkohlenwasserstoffe bei der katalytischen Hydrierung und Dehydrierung. 60

L. Ruzicka und A. G. van Veen, Höhere Terpenverbindungen. XL. Zur Kenntnis der Konstitution des Elemols . . 70

Hans Meerwein und Theodor Bersin, Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester. I. Über Alkoxosäuren und ihre Salze 113

Burckhardt Helferich und Stilfrid Böttger, Die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose. Mit 1 Figur im Text. 150

Rikō Majima und Shin-ichi Morio, Über Hypaconitin, ein neues Aconitum-Alkaloid. V. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide 171

Shin-ichi Morio, Über Mesaconitin, ein zweites neues Aconitum-Alkaloid. VI. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide 181

Rikō Majima und Shin-ichi Morio, Über die Identität von Aconitin-A, Japaconitin-A und Japaconitin-A_2. VII. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide 194

Rikō Majima und Shin-ichi Morio, Zusammenfassende Bemerkungen über die Natur der Aconitum-Alkaloide. VIII. Mitteilung über Aconitum-Akaloide. Mit 3 Figuren im Text . 203

Percy Brigl, Max Schütze und Karl Hartung, Über die Reaktion der Brenztraubensäure mit Glycerin. (Experimentell mitbearbeitet von Gabriele Matschenz) 215

F. Gottwalt Fischer, Über die Einwirkung von Ozon auf Äther und Alkohole 233

Otto Th. Schmidt, Die Konstitution des Zuckers aus Hamamelitannin. Über Zucker mit verzweigter Kohlenkette. I. Mit 1 Figur im Text 250

K. v. Auwers und F. Bergmann, Über Struktur und spektrochemisches Verhalten einiger Triphenylmethan- und Acetylen-Derivate 272

Frank Cortese, Über die strukturellen Beziehungen zwischen Strychnin und Brucin 280

M644504

Digitized by Google

Seite

Erik Hägglund und F. W. Klingstedt, Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten mittels der Drehwertsmethode. II. . 286

K. Hess, Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten . . . 298

Sachregister 300

Autorenregister 305

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v., und F. Bergmann 272.

Bergmann, E., s. K. v. Auwers.

Bersin, Th., siehe H. Meerwein.

Böttger, S., siehe B. Helferich.

Brigl, P., Schütze, M. und K. Hartung 215.

Cortese, F. 280.

Fischer, F. G. 233.

Hägglund, E., und F. W. Klingstedt 286.

Hartung, K., siehe P. Brigl.

Helferich, B., u. S. Böttger 150.

Hess, K. 298.

Klingstedt, F. W., siehe E. Hägglund.

Lewina, R. J., siehe N. D. Zelinsky.

Majima, R., und S. Morio 171. 194. 203.

Meerwein, H., und Th. Bersin 113.

Morio, S. 181.

Morio, S., siehe R. Majima.

Ruzicka, L., u. A. G. van Veen 70.

Schmidt, O. Th. 250.

Schütze, M., siehe P. Brigl.

Treibs, A. 1.

Veen, A. G. van, siehe L. Ruzicka.

Zelinsky, N. D., und R. J. Lewina 60.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

476. Band

Molekülverbindungen der Porphyrine;

von *Alfred Treibs.*

Mit 1 Figur im Text.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 22. August 1929.)

R. Willstätter und M. Fischer[1]) beschreiben ein Styphnat und ein Pikrat des Ätioporphyrins. Sie erhielten diese Salze aus verdünnter ätherischer Lösung gut krystallisiert, ihre Lösungen waren im Gegensatz zu der Lösung des Porphyrins, die braunrote Farbe besitzt, violettrot. Das Styphnat ist zusammengesetzt aus 1 Mol Porphyrin und 1 Mol Styphninsäure.

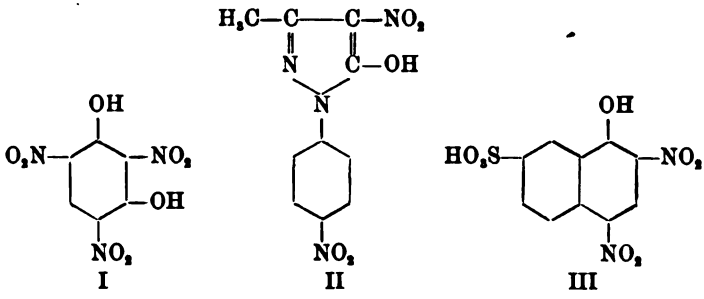
Ich fand nun, daß dieser Farbumschlag mit Pikrinsäure und Styphninsäure bei allen Porphyrinen zu beobachten ist, er ist von charakteristischer Änderung des Absorptionsspektrums begleitet. Krystallisation der entstandenen Verbindungen erfolgte in den meisten Fällen erst aus ganz konzentrierter Lösung.

Die Analysen der entstandenen Verbindungen zeigten die Zusammensetzung 1 Porphyrin : 2 Pikrinsäure bzw. Styphninsäure, bald wurden jedoch auch andere Komponentenverhältnisse aufgefunden und wesentliche Unterschiede der spektralen Absorption festgestellt. Die Untersuchung dieser Verbindungen wurde daher auf breiter Basis weitergeführt, um Einblick in den Bau dieser interessanten Molekülverbindungen zu gewinnen.

[1]) A. 400, 192 (1913).

Digitized by Google

An Porphyrinen kamen alle leichter zugänglichen und ihre Ester zur Anwendung. Davon wurden systematisch die Verbindungen mit den 4 Nitrophenolen *Pikrinsäure*, *Styphninsäure* (I), *Pikrolonsäure* (II) und *Flaviansäure* (III) hergestellt:



I II III

Pikrinsäure und Styphninsäure gehen mit sehr vielen Kohlenwasserstoffen aromatischer Natur, mit Phenolen und mit Basen Verbindungen ein.[1]) Von der Pikrolonsäure[2]) sind viele Verbindungen mit Basen dargestellt, neuerdings ist die Flaviansäure (ihr Na-Salz ist Martiusgelb) von A. Kossel und Gross[3]) zur Darstellung von Verbindungen der Aminosäuren verwendet worden. Die Molekülverbindungen dieser Körper sind in überwiegender Menge im Komponentenverhältnis 1 : 1 zusammengesetzt, viel seltener 1 : 2, kompliziertere Verbindungsverhältnisse sind nur in wenigen Fällen bekannt.[4])

Die Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen sind für die Konstitutionsauffassung dieser Molekülverbindungen von maßgebender Bedeutung, beweist ihre Existenz doch, daß zur Bildung von Verbindungen auch Substanzen ohne funktionelle Gruppen befähigt sind. Es handelt sich um Absättigung von Affinitätsbeträgen zwischen Nitrogruppe und ungesättigtem Kohlenwasserstoff.[1]) Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß diese Molekülverbindungen tiefere Färbungen besitzen, als ihre Komponenten. Für die Verbindungen der Nitrophenole mit starken Basen läßt sich zeigen, daß sie normale Salze sind, „echte Nitrophenolate", während man bei Verbindungen schwacher Basen annehmen muß, daß ihre Verbindungen den Additionsprodukten der Kohlenwasserstoffe entsprechen, d. h. nicht der basische Stickstoff,

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922.

[2]) Über die Tautomeriemöglichkeiten der Pikrolonsäure vgl. Meyer-Jacobsen, Lehrb. d. Org. Ch., 1. u. 2. Aufl., Bd. II, 8. Teil, S. 393. Es ist wohl zulässig, sie als Nitrophenol zu bezeichnen.

[3]) H. 135, 167 (1924).

[4]) Rheinboldt, Z. Ang. 39, 765 (1926).

Digitized by Google

sondern die Restaffinität des Moleküls vermittelt die Verbindung mit dem Nitroderivat. P. Pfeiffer sieht eine interessante Isomerie von Pikraten voraus[1]), indem einmal Salzbildung, beim Isomeren Bindung durch die beschriebene Addition erfolgt. Diese Isomerie ist durch Hertel an mehreren Beispielen verwirklicht worden.[2])

Die Molekülverbindungen der Porphyrine sind sehr geeignet zum Studium derartiger Isomerien, um so mehr, als große und scharfe Abstufungen der Basizitäten vorkommen. Ihre charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften und die ihrer Salze erlauben eine genaue Aussage über die Art der Bindung.

Alle Porphyrine ohne Ausnahme geben Metallkomplexsalze, die als Substitutionsprodukte am Stickstoff mit Nebenvalenzbindung des Metalles aufgefaßt werden.

Als Molekülverbindungen sind die zahlreich beschriebenen Perbromide von Porphyrinen anzusehen[3]), denen sich neuerdings auch Perbromide von Metallkomplexsalzen der Porphyrine zugesellen.[4]) R. Willstätter und Fischer erwähnen an der angeführten Stelle, daß sie mit Platinchlorwasserstoffsäure und mit Goldchlorid Verbindungen des Ätioporphyrins erhalten haben. Krystallösungsmittel ist auch bei Porphyrinen gefunden worden.[5])

Pikrate sind von vielen Pyrrolen und Methenen, den Bausteinen der Porphyrine, erhalten worden, ihre Zusammensetzung ist in allen Fällen 1:1, das Gleiche gilt auch für die Pikrate von Bis-pyrrolen.

Zunächst folgt nun eine Beschreibung der Molekülverbindungen und die Charakteristik ihrer Spektren.

Tab. I enthält alle bisher dargestellten Verbindungen der 4 Nitrophenole mit ihrer spektroskopischen Klassifizierung (Beschreibung vgl. unten), die weitgehende Aufschlüsse über ihre Konstitution gibt. Weitere Verbindungen mit anderen Komponenten werden in Tab. II aufgeführt.

---

[1]) Org. Molekülverb., S. 226. [2]) A. 451, 179 (1927).

[3]) Z. B. H. Fischer und Mitarbeiter, H. 91, 174 (1914); A. 450, 151 (1926); A. 450, 184 (1926); A. 468, 92 (1929).

[4]) H. Fischer, Treibs u. Hummel, H. im Druck.

[5]) A. Treibs u. E. Wiedemann, A. 471, 153 (1929).

Digitized by Google

Tabelle I der

	Salzsäure-zahl	*Styphnat*		
			Pulver-typ	Lösungs-endtyp
Ätioporphyrin I	8	1 2	(II)	II
Ätioporphyrin II	8	5 3	(II)	II
Mesoporphyrin	0,5	9 2	(II)	II
Mesoporphyrin-ester	2,5	13 2	(II)	II
Protoporphyrin	2	17 1	(I)	II
Protoporphyrin-ester	5,5	23 2	(II)	II
Deuteroporphyrin	0,3	29 2	(II)	II
Deuteroporphyrin-ester	2	33 1 34 2	(I) (II)	II
Hämatoporphyrin	0,1	+		
Tetramethyl-hämatoporphyrin	2	41 2	(II)	II
Koproporphyrin I	0,09	46 1	(I)	II
Koproporphyrin I-ester	1,5	50 2 51 2	(II) (II)	II
Uroporphyrin	—	0 [2]		
Uroporphyrinester	7 [1]	0		
Iso-uroporphyrin	—	0		
Iso-uroporphyrinester	8,5 [1]	56 1	(I)	I
Dibrom-deuteroporphyrin-ester	18,5	0		
Phylloporphyrin	0,35	61 2	(II)	II
Phylloporphyrin-ester	0,9	65 2	(II)	II
Pyrroporphyrin	1,3	68 1	(I)	II
Pyrroporphyrin-ester	2,5	72 2	(II)	II
Rhodoporphyrin	4	76 1	(I)	II
Mesorhodin-ester	1,5	78 2		

\+ bedeutet Vorliegen der Verbindung in Lösung, Nichtisolierung

[1]) Diese Salzsäurezahlen lassen sich wegen der Schwerlöslichkeit Arbeiten annähernd bestimmen, die freien Porphyrine sind in Äther

[2]) 0 bedeutet, daß eine Molekülverbindung nicht existiert, doch Lösung zu erkennen.

Digitized by Google

Molekülverbindungen.

	Pikrat			*Pikrolonat*			*Flavianat*		
		Pulver-typ	Lösungs-endtyp		Pulver-typ	Lösungs-endtyp		Pulver-typ	Lösungs-endtyp
2	2	(II)	II	3 2	(I)	II	4 2	(II)	—
6	2	(II)	II	7 2	(I)	II	8 3	(II)	II
10	2	(II)	II	11 2	(I)	II	12 2	(II)	II
14	2	(II)	II	15 2	(I)	I	16 2	(II)	II
18	1	—	II	20 2	(I)	I	21 2	(II)	—
19	2	(II)					22 3	(II)	
24	2	(II)	II	25 1	(I)	I	27 2	(II)	—
				26 2	(I—II)		28 3	(II)	II
30	1	(I)	II	31 2	(I)	I	32 2	(II)	II
35	1	(I)	II	36 1	(I)	I—II	38 3	(II)	II
				37 2	(I)				
	+			39 2	(I)	I	40 2	(II)	—
42	2	(II)	II	43 1	(I)	II	45 3	(II)	II
				44 1	(I)				
47	2	(II)	II	48 2	(I)	I—II	49 2	(II)	II
52	2	(II)	II	53 2	(I)	I	54 2	(II)	II
	0			0			+		
	0			0			55 2	(II)	I—II
	0			0			+		
57	1	(I)	I	0			58 2	(II)	I—II
59	1	(Neutral)	I	0			60 2	(II)	II
62	2	(II)	II	63 2	(I)	I—II	64 3	(II)	II
66	2	(II)	II	+			67 3	(II)	II
69	2	(II)	II	70 2	(I)	I—II	71 2	(II)	II
73	2	(II)	II	74 2	(I)	I	75 2	(II)	II
	—			—			77 2	(II)	II
79	1			80 2			81 3		

wegen zu großer Löslichkeit oder öliger Beschaffenheit.

der Ester nur in stark chloroformhaltigem Äther beim raschesten absolut unlöslich.

sind in allen Fällen Andeutungen ihrer partiellen Entstehung in der

Digitized by Google

Tabelle II der Molekülverbindungen.

	Ätioporphyrin I		Mesoporphyrinester	
		Pulvertyp		Pulvertyp
Chloranilsäure	82 2	(II)		
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	83 2	(II)		
2,6-Dinitrobenzosäure . .	84 1	Neutral		
„ . .	85 4	(II)	88 5	(II)
Pikrylchlorid	86 1	Neutral	89 1	Neutral
2,4-Dinitrobrombenzol .	87 2	Neutral		

Die Zahlen geben das Komponentenverhältnis an.

Um die Orientierung zu erleichtern, sind die Verbindungen durchlaufend numeriert.

Literatur der Porphyrine.

Von allen Porphyrinen wird nur die wichtigste oder neueste Literaturstelle zitiert.

Zusammenfassung des ganzen Gebietes: H. Fischer, B. **60**, 2611 (1927). — Ätioporphyrin I, $C_{32}H_{38}N_4$: H. Fischer u. Klarer, A. **448**, 178 (1926). — Ätioporphyrin II $C_{32}H_{38}N_4$: H. Fischer u. Halbig, A. **448**, 193 (1926); vgl. dazu A. **459**, 65 (1927). — Mesoporphyrin $C_{32}H_{36}N_4(COOH)_2$: H. Fischer u. Stangler, A. **459**, 65 (1927). — Protoporphyrin $C_{32}H_{32}N_4(COOH)_2$: H. Fischer u. Pützer, H. **154**, 39 (1926); H. Fischer u. Zeile, A. **468**, 98 (1829). — Deuteroporphyrin $C_{30}H_{28}N_4(COOH)_2$: H. Fischer u. Kirstahler, A. **466**, 178 (1928). — Tetramethyl-hämatoporphyrin $C_{32}H_{34}N_4(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$: H. Fischer u. Müller, H. **142**, 155 (1925). — Koproporphyrin I $C_{32}H_{34}N_4(COOH)_4$: H. Fischer u. Andersag, A. **458**, 117 (1927). — Uroporphyrin $C_{32}H_{30}N_4(COOH)_8$: H. Fischer u. Hilger, H. **140**, 223 (1924). — Isouroporphyrin $C_{32}H_{30}N_4(COOH)_8$: H. Fischer u. Heisel, A. **457**, 83 (1927). — Dibromdeuteroporphyrin $C_{28}H_{26}N_4Br_2(COOH)_2$: H. Fischer u. Hummel, H. **181**, 107 (1929). — Phylloporphyrin $C_{30}H_{32}N_4(COOH)$: A. Treibs u. Wiedemann, A. **466**, 264 (1928). — Pyrroporphyrin $C_{30}H_{32}N_4(COOH)$: R. Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, 1913, S. 360; A. Treibs u. Wiedemann, A. **466**, 107 (1928). — Rhodoporphyrin $C_{30}H_{32}N_4(COOH)_2$: R. Willstätter u. Stoll, Unters. über Chlorophyll 1913, S. 359; A. Treibs u. Wiedemann, A. **471**, 146 (1929). — Mesorhodin $C_{33}H_{35}N_4O(COOH)$: H. Fischer, Treibs u. Helberger, A. **466**, 241 (1928).

Digitized by Google

Darstellung der Molekülverbindungen.

Mit einer kleinen Probe der Substanz wurde zunächst stets in einem Vorversuch die Löslichkeit der erwarteten Verbindung untersucht, da im Falle der Schwerlöslichkeit die Darstellung aus einheitlichem Lösungsmittel unbequem ist.

Ätioporphyrine und Porphyrinester wurden in Chloroform gelöst und mit der Lösung des Reagenses in Methylalkohol versetzt, je nach der Löslichkeit wurde dann eingeengt, oder die Lösung wurde durch Kochen mit der Lösung des Reagenses in Methylalkohol erzielt. Immer kommt ein Überschuß an Reagens zur Anwendung, bei der Pikrolonsäure darf der Überschuß bei leicht löslichen Pikrolonaten nicht zu groß sein, da die Pikrolonsäure nur mäßig löslich ist und die Präparate verunreinigen würde.

Freie Porphyrine wurden mit Aceton unter Zusatz des Reagenses durch Kochen in Lösung gebracht und nach Bedarf eingeengt.

Mehrere der Molekülverbindungen sind derart leicht löslich, daß aus dem reinen organischen Lösungsmittel erst beim Eintrocknen Abscheidung erfolgt, in diesen Fällen mußte Wasser zugesetzt werden, um die Krystallisation zu erreichen; Wasser wurde auch verwendet in der Absicht, Molekülverbindungen mit verschiedenem Gehalt an zweiter Komponente darzustellen. Bei der Besprechung der Spektren wird gezeigt, daß wenig Wasser wohl im günstigen Sinn wirkt, insofern dadurch der Spektraltyp in Gegenwart eines Überschusses an Reagens nach Richtung der zweifach sauren Salze verschoben wird, während viel Wasser dissoziierend wirkt.

Eigenschaften der Molekülverbidungen.

Die Molekülverbindungen der Porphyrine zeigen alle Grade der Löslichkeit, von größter Leichtlöslichkeit bis zur völligen Unlöslichkeit. Sie ähneln hierin den Chlorhydraten und den Bromhydraten, die in wäßriger Salzsäure auch große Löslichkeitsunterschiede zeigen, zum großen Teil schwer löslich sind und sich in organischen Lösungsmitteln, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, meistens sehr leicht lösen.

Mit den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren haben sie die Dissoziierbarkeit gemeinsam. Bekanntlich beruht die Methode der Salzsäurefraktionierung von Willstätter und Mieg[1]) auf der Dissoziierung der Chlorhydrate in salzsaurer Lösung verschiedener Konzentration in Berüh-

[1]) A. **350**, 1 (1906).

Digitized by Google

rung mit dem Lösungsmittel der Porphyrine, Äther. Die Dissoziation hängt von der Stärke der Säure ab, mit Phosphorsäure erhält man z. B. in analoger Arbeitsweise „Phosphorsäurezahlen", die etwa den 10fachen Zahlenwert der entsprechenden Salzsäurezahlen annehmen.[1])

Salzsaure Salze zeigen bereits Dissoziation beim Lösen in Alkohol, in noch stärkerem Maße dissoziieren die beschriebenen Molekülverbindungen, so daß sogar Herstellung und Umkrystallisieren oft nur mit überschüssigem Reagens gelingt. Die verschiedenen Lösungsmittel wirken verschieden stark, Äther wirkt stark dissoziierend, am stärksten natürlich Wasser.

Die Krystallisationsfähigkeit ist meist ausgezeichnet, die Styphnate der Ätioporphyrine (1,5) und das erste Styphnat des Koproporphyrinesters (50) können in ganz großen Krystallen erhalten werden. Styphnate und Pikrate sind meist recht leicht löslich, während bei einigen Flavianaten sehr geringe Löslichkeit vorhanden ist, die Krystalle sind in diesem Falle oft sehr klein. Prachtvoll sind die meisten der Körper gefärbt, es kommen alle Nüancen von Rot und Violett vor. Einige der Krystalle weisen noch eigene Oberflächenfarben auf, besonders die Verbindungen des Protoporphyrins haben oft gelblichgraue Färbungen, die im künstlichen Licht verschwinden.

In der Lösung sind Pikrate, Styphnate und Pikrolonate schwach violettstichig rot, während die Flavianate rotviolett bis violett sind. Die Schmelzpunkte sind nur bei sehr raschem Erhitzen reproduzierbar, wie dies auch bei vielen anderen Pikraten bekannt ist. Bei allen höherliegenden Schmelzpunkten ist gleichzeitig starke Zersetzung zu beobachten, oft verfärbt sich die Substanz schon vorher. In einigen Fällen wurde nur im Falle des Auftragens der Substanz auf den heißen Block überhaupt ein Schmelzen festgestellt. Für Mischschmelzpunkte sind deshalb die Molekülverbindungen nicht geeignet. In den beiden beobachteten Isomeriefällen, (2)-Styphnat des Koproporphyrin-

[1]) Festgestellt mit Herrn E. Wiedemann.

Digitized by Google

esters (50, 51) und (1)-Pikrolonat des Tetramethylhämatoporphyrins (43, 44) waren die Schmelzpunkte deutlich verschieden, die Mischschmelzpunkte gaben keine Depressionen.

Spektren der Porphyrine und ihrer Salze.

Die Porphyrine weisen vierbandige Spektren mit komplizierter Feinstruktur und mit Nebenstreifen auf. Die Messung erfolgt am zweckmäßigsten in Äther, da hier die größte Schärfe erzielt wird. Lage und Schärfe der Absorptionsbanden sind in verschiedenen Lösungsmitteln nicht gleich, doch sind die Unterschiede gering. In neutralen Lösungsmitteln, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Alkoholen[1]), desgleichen in Pyridin stimmen die Zahlen etwa auf 3 mμ überein, die Schärfen sind verschieden, doch bleibt der Charakter des Spektrums eines Porphyrins in allen Lösungsmitteln derselbe. Auch in alkalischer Lösung ist der Charakter der Porphyrincarbonsäuren noch derselbe, doch ist die Lage der Streifen stärker abweichend, die Schärfe der Banden viel geringer; Alkalisalze können bei dieser Betrachtung ausscheiden.

Hier werden zum erstenmal die *Spektren von Porphyrinen und ihrer Salze in Substanz* einer systematischen Untersuchung unterzogen. Es ist bereits lange bekannt, daß feine Suspensionen von Porphyrinen, oder irgendwie feinverteilte Porphyrine bei der Durchsicht, oder sogar bei Aufsicht Absorptionsspektren erkennen lassen. H. Fischer und Kögl[2]) haben das Spektrum des Ooporphyrins (Protoporphyrins) auf den Eierschalen messen können. Ausfärbungen von Porphyrinen auf Seide zeigen das Porphyrinspektrum. Das Turacin[3]), Cu-Komplexsalz des Uroporphyrins, zeigt sein Absorptionsspektrum auf der Feder, und zwar nach Rot hin verschoben gegenüber der Lösung. Willstätter und Stoll[4]) haben gezeigt, daß kolloidale Lösungen des Chlorophylls Spektren besitzen, die gegen-

[1]) Wo freie Porphyrine nicht löslich sind, kann man ohne weiteres die Ester betrachten, die in fast allen Fällen mit dem freien Porphyrin völlig identisch sind.

[2]) H. 131, 244 (1923).

[3]) H. Fischer u. Hilger, H. 138, 49 (1924); D. Keilin, Proc. Roy. Soc. 100, 129 (1926).

[4]) Untersuchungen über Chlorophyll, S. 171 (1913); Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, S. 258ff. (1918).

Digitized by Google

über denen wahrer Lösungen nach Rot zu verschoben sind und den Spektren lebender Blätter ähnlich sind.

Die verschiedenen Porphyrine sind wieder untereinander verschieden, man kann mehrere Porphyrine zu bestimmten Spektralgruppen zusammenfassen; auf Zusammenhänge von Konstitution und Spektrum kann hier nicht weiter Rücksicht genommen werden, es muß auf die Arbeiten von H. Fischer verwiesen werden. Wesentlich ist hier nur, daß die sauren Spektraltypen ganz analoge Übereinstimmungen von Verschiedenheiten wie die Porphyrine aufweisen. Die Spektren der Porphyrine und ihrer Salze in Substanz, „Pulverspektren", sind gegen die Lösungsspektren nach Rot hin verlagert.

Zunächst folgt eine Zusammenstellung der Ätherspektren der hier behandelten Porphyrine, am Beispiel des Ätioporphyrins wird ein komplettes Spektrum gegeben, bei den übrigen werden nur die Mitten der Hauptstreifen angeführt. Die Angaben der Intensitäten sind sehr wesentlich, sie sind geschätzt, in abnehmender Stärke aufgezählt, die Abgrenzung durch Strichpunkt bedeutet wesentlichen Intensitätsunterschied.

Ätherspektren.

Ätioporphyrin: I. 625,5—620,1; (623,3) II. 614,5—610,4; (612,4) III. 598,1—595,1; (596,6)
IV. 583,1—573,6; (578,3) V. 569,9—565,3; (567,6) VI. 560,6—557,5; (559,0) VII. 545,8;
VIII. 537,7—519,2; (528,6) IX. 510,0—480,3; (494,9) X. 468,0; E.-Abs. 440,5.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, VIII, IX; IV, III, II, VI, X, VII.

Maxima der Hauptlinien: I. 623,3; II. 567,6; III. 528,6; IV. 494,9.

Diese vier Hauptstreifen sind ungefähr gleich stark, die breiten Streifen III und IV zeigen noch Feinstruktur.

Zu dieser Spektralgruppe gehören: Mesoporphyrin, Deuteroporphyrin, Koproporphyrin, sowie Pyrroporphyrin die damit identische oder ganz ähnliche Spektren besitzen, weshalb auf die Wiedergabe der Zahlen verzichtet werden kann.

Digitized by Google

Protoporphyrin: I. 632,5; II. 573,8; III. 536,8; IV. 501,9; Intensität etwa gleich.

Hämatoporphyrin: I. 624,8; II. 569,0; III. 540,4; IV. 496,5; Intensität etwa gleich.

Phylloporphyrin: I. 630,7; II. 574,9; III. 536,0; IV. 500,5; Intensität IV, II, III, I.

Dibromdeuteroporphyrinester: I. 626,7; II. 571,4; III. 532,0; IV. 598,4; Intensität etwa gleich.

Die Pulverspektren zeigen demgegenüber Verschiebung nach Rot, oder vielmehr umgekehrt, unter dem Einfluß der Lösungsmittel sind die Porphyrinspektren nach Violett zu verlagert.

Die Herstellung dieser Spektren wird zweckmäßig wie folgt vorgenommen: 1—2 mg Substanz werden zwischen zwei Objektträgern durch starkes Pressen und Reiben zerteilt, dies genügt jedoch nur in seltenen Fällen; nachdem man mit dem Messer die Substanz wieder zusammengekratzt hat, muß dieses Zerreiben wiederholt werden, manchmal bis zu zehnmal und öfters, bis ein Spektrum wahrgenommen wird.[1]) Diese Präparation ist recht mühsam, war aber in fast allen Fällen von Erfolg; die mit einer Klammer zusammengehaltenen Objektträger können jetzt vor dem Spektralapparat befestigt werden. In einigen wenigen Fällen wurden die Spektren so deutlich erhalten, wie weniger scharfe Spektren von Lösungen, manchmal wurde aber nur gerade einwandfreie Meßbarkeit erzielt.

Pulverspektren.

Ätioporphyrin: I. 628; II. $\underbrace{\ldots 573}_{579}$; III. 546; IV. 512; Intensität I, II, III gleich, IV etwas schwächer.

Mesoporphyrinester: I. 628; II. $\underbrace{\ldots 573}_{579}$; III. 545; IV. 512; Intensität wie Ätioporphyrin.

Protoporphyrinester: I. 642; II. ... 585; III. 556; IV. 525; Intensität I, II, III; IV. IV. sehr schwach.

Tetramethylhämatoporphyrin: I. 627; II. $\underbrace{\ldots 572}_{579}$; III. 539; IV. 506; Intensität I, II, III, IV.

Dibromdeuteroporphyrin-ester: I. 632; II. $\underbrace{\ldots 577}_{582}$; III. 548; IV. 520; Intensität II, I, III, IV.

---

[1]) Die Zugehörigkeit zum Spektraltyp erkennt man recht gut mit dem Prismentaschenspektroskop mit seiner geringen Dispersion.

Digitized by Google

Mesorhodinester: I. ... 546; II. 592; III. 559; IV. 521.

Streifen I ist stärker und geht nach Rot zu in die Anfangsabsorption über.

Zum Vergleich Mesorhodin in Äther: I. 636,6; II. 583,3; III. 545,5; IV. 510,6; Intensität I, IV, III, II.

In salzsaurer Lösung ist der Spektralcharakter völlig verändert.

Es treten drei Banden sehr ungleicher Intensität auf, in sehr konz. Lösung sind noch zwei weitere schwache Banden zu sehen, die in zwei der folgenden Spektren mit verzeichnet sind. In allen Fällen dominiert der dritte Streifen im Grün weitaus.

Porphyrine, deren Spektren in Äther sich nahestehen, sind auch in Salzsäure annähernd übereinstimmend.

Spektren in Salzsäure.

Mesoporphyrin in 5-proc. HCl: I. 591,7; II. 570,4; III. 548,7; Intensität III; I, II.

Mesoporphyrin in 25-proc. HCl: I. 593,1; II. 572,4; III. 550,7; IV. 524,8; V. 508,7; Intensität III; I, II; IV, V.

Protoporphyrin in 25-proc. HCl: I. 602,4; II. 582,2; III. 557,2; Intensität III; I, II.

Hämatoporphyrin in 25-proc. HCl: I. 595,8; II. 575,5; III. 551,7; IV. 527,1; V. 510,5; Intensität III; I, II; IV, V.

Dibromdeuteroporphyrinester in 25-proc. HCl: I. 599,2; II. 577,8; III. 555,9; Intensität III; I; II.

In HCl niederer Konzentration Violettverschiebung.

Bei zunehmender Salzsäurekonzentration wandern die Absorptionsstreifen nach Rot, genau umgekehrt verhalten sich die sauren Spektren der Molekülverbindungen, sie wandern mit zunehmendem Überschuß an Nitrophenol, noch mehr bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Wasser nach Violett.

Ebenso wie bei den Porphyrinen ist bei den salzsauren Salzen das Pulverspektrum nach Rot verlagert.

Mesoporphyrin-Chlorhydrat Pulverspektrum: I. 598; II. 577; III. 555; Intensität III, I, II.

Hämatoporphyrin-Chlorhydrat Pulverspektrum: I. 600; II. 580; III. 557; Intensität III, I, II.

Der Charakter bleibt beim Pulverspektrum erhalten, Streifen III dominiert jedoch nicht so stark. Ganz allgemein zeigt sich bei den Pulverspektren, auch der freien Porphyrine, die Eigentümlichkeit, daß

Digitized by Google

die Streifenintensität nach dem violetten Spektralbereich zu relativ abnimmt im Vergleich mit Lösungsspektren.

Willstätter[1]) hat bei der Lösung der Chlorhydrate des Rhodoporphyrins, des Pyrroporphyrins und des Phylloporphyrins in Alkohol Dissoziationserscheinungen beobachtet. Die Spektren waren komplizierter als in Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure, beim Verdünnen der Lösungen waren weitere Veränderungen zu beobachten. Bereits bei der Herstellung der ersten Molekülverbindungen war mir aufgefallen, daß häufig Spektren zu finden waren, die von den geläufigen Salzsäurespektren abwichen, während in anderen Fällen völlige Übereinstimmung bestand.

H. Fischer und R. Bäumler hatten beim Octaäthylporphin[2]) beim ausfallenden Chlorhydrat ganz abnorme saure Spektren gefunden.

Die systematische Untersuchung ergab dann, daß zwischen dem neutralen Spektraltyp und dem Typ der salzsauren Lösung ein besonderer Zwischentyp fällt. Von G. Niemann[3]) ist der lange bekannte Übergang des sauren Porphyrinspektrums einer Eisessiglösung bei steigender Konzentration an Äther spektrophotometrisch gemessen worden, der Zwischentyp ist in der Zeichnung in Kurve 3 andeutungsweise erkennbar.

Es liegt nahe, die Erscheinung des Zwischentyps so zu erklären, daß die Porphyrine befähigt sind, nicht allein die normalen Salze mit 2 Molekülen einer Säure zu bilden, sondern auch Salze mit einem Mol Säure. Isoliert sind derartige Salze bisher nicht, alle Porphyrinsalze mit Säuren sind zusammengesetzt wie 1:2, mit einigen Ausnahmen; von Pyrro- und Phylloporphyrin[4]) ist je ein zweites Chlorhydrat der Zusammensetzung 1:3 isoliert worden, diese Zusammensetzung besitzt auch das Chlorhydrat des Häminoporphyrins von Willstätter und Fischer.[5])

---

[1]) A. 358, 205 (1907); A. 371, 118 (1909).
[2]) A. 468, 67 (1929). [3]) H. 146, 193 (1925).
[4]) Willstätter u. Fritzsche, A. 371, 102 (1909).
[5]) H. 87, 478 (1913).

Digitized by Google

Als kurze Bezeichnung für die Spektren dieser monosauren Salze verwende ich den Ausdruck „Typ I", der normale salzsaure Spektralbefund heißt dann analog „Typ II". Die entsprechenden Bezeichnungen werden bei den Pulverspektren mit Klammer versehen, „Typ (I)", das wird das Zurechtfinden erleichtern. Man begeht sehr leicht Verwechslungen, es muß beachtet werden:

I. Die Pulverspektren sind gegenüber den korrespondierenden Lösungsspektren um 6—10 mμ nach Rot (der größeren Wellenlänge) verschoben.

II. Die entsprechenden Spektren der zu verschiedenen Spektralgruppen gehörigen Porphyrine sind mehr oder minder verschoben, auch in den feineren Einzelheiten etwas verschieden.

Daß keine Mischspektren von Neutral und Typ II vorliegen, geht daraus hervor, daß die Streifen zum Teil an Spektralstellen liegen, wo sowohl Neutraltyp wie auch Typ II Minima aufweisen.

Das Auftreten des Typ I bei den Pulverspektren schließt diese Möglichkeit völlig aus.

Der von Willstätter gemessene und in schematischer Zeichnung dargestellte Befund zeigt den Typ I beim Chlorhydrat des Pyrroporphyrins nicht ganz rein, man erkennt bereits etwas freies Porphyrin, besonders am Rotstreifen bei 620. Sehr schön ist Typ I beim salzsauren Mesoporphyrin in Methylalkohol zu beobachten.

Mesoporphyrin-Chlorhydrat in Methylalkohol:

I. $\underbrace{603{,}8—601{,}0}_{602{,}4}$; II. $\underbrace{571{,}1—551{,}3}_{561{,}3}$; III. $\underbrace{536{,}5—522{,}8}_{529{,}6}$; IV. 496.

Intensität: II; III, I; IV.

Streifen II ist in drei Teilstreifen auflösbar, Minima bei 566,8 und 557,0, das erste Teilmaximum ist etwas weniger intensiv.

In verdünnterer Lösung ist Streifen II zu schreiben: $\underbrace{\ldots 558}_{561}$.

Streifen III hat in der Mitte ein Minimum.

Gibt man eine Spur Salzsäure zu, so erhält man Typ II, Zahlen wie in Salzsäure, während Wasser zum Neutraltyp führt.

Dieser Spektraltyp I kam nun bei Lösungen und auch beim Pulver vieler Molekülverbindungen zur Beobachtung. Typ I ist nicht immer ganz gleich ausgebildet, häufig ist

Digitized by Google

Streifen III weniger stark als der erste Streifen, auch die Feinstruktur der Streifen wechselt etwas, bis zu einem gewissen Grade handelt es sich wohl um Eigentümlichkeiten der betreffenden Verbindung, häufig aber auch ist es nicht gelungen, die Konzentrationsverhältnisse der Lösungen so zu treffen; daß die Monosalzstufe einheitlich vorhanden ist. Auch beim Typ I zeigt sich eben die starke Abhängigkeit vom Milieu, die oben beim Typ II gezeigt worden ist.

Spektraltyp I erscheint immer ganz unvermittelt neben neutralem Spektrum; der Übergang nach Typ II macht manchmal den Eindruck des Kontinuierlichen. Dies dürfte jedoch daher kommen, daß sich die beiden sauren Typen viel ähnlicher sind, außerdem besteht die erwähnte Schwierigkeit, den Typ I rein zu erhalten. Beim Pulverspektrum von Typ I ist der Streifen III stets schwach infolge der erwähnten allgemeinen Intensitätsabnahme nach dem violetten Spektralteil, häufig war er deshalb nicht einwandfrei meßbar.

Gerade die Tatsache, daß sich die Pulverspektren immer ganz klar einordnen, beweist: *daß einem bestimmten Spektraltyp eine bestimmte Konstitution zukommt.*

Nur in zwei Fällen waren die Pulverspektren des Typs I nicht ganz klar ausgeprägt, beim (2)-Pikrolonat des Deuteroporphyrinesters (37) und des Protoporphyrinesters (26).

Bemerkenswert ist der Umstand, daß Wasserzusatz in Gegenwart von viel Reagens die Salzbildung fördert, ob jedoch die Entwicklung der maximalen Additionsfähigkeit des Porphyrinmoleküls gefördert wird, ist zweifelhaft.

Mehrfach wurde beobachtet, wie in heißen Lösungen die Dissoziation stärker war und in der Kälte wieder zurückging.

Vom Lösungsmittel[1]) hängt die Zusammensetzung der Molekülverbindungen mit den Nitrophenolen wenig ab, die Spektralerscheinungen und Dissoziationserscheinungen sind in Aceton, Methylalkohol und Benzol wenig verschieden. Ganz anders bei den nitrierten Benzoesäuren, hier bestehen

[1]) Vgl. O. Dimroth und C. Bamberger, Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht dissoziierender Stoffe. A. 438, 67 (1924).

Digitized by Google

sehr große Unterschiede bei verschiedenen Lösungsmitteln. Hydroxylhaltige Lösungsmittel, auch Anisol, wirken stark begünstigend auf die Bildung von Verbindungen, Ketone wirken im umgekehrten Sinne. In Benzol konnte eine reine Additionsverbindung von Ätioporophyrin I mit 2,6-Dinitrobenzoesäure der Zusammensetzung 1:1 erhalten werden. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß die nitrierten Benzoesäuren in den verschiedenen Lösungsmitteln in ganz anderem Zustand vorliegen (Solvatation), als die Nitrophenole, was gelegentlich näher untersucht werden soll.

Die Dissoziation der Molekülverbindungen durch die Wärme und Verdünnung wird durch folgenden Versuch sehr schön illustriert.

Das (2)-Styphnat von Ätioporphyrin I (1) geht in Anisol langsam, aber reichlich in Lösung, zunächst ist das Spektrum rein neutral, je mehr in Lösung geht, um so mehr tritt das Neutralspektrum gegen den sauren Typ I zurück, beim Erwärmen ist die Lösung rein neutral, in der Kälte kehrt der vorige Zustand zurück, durch Verdünnen Zunahme des Neutralspektrums.

Durch vorsichtigen Zusatz von Styphninsäure wird nun saurer Typ II hergestellt, erwärmt man jetzt die Lösung, so findet man ein Stadium, in dem reiner Typ I vorliegt, bei der Siedetemperatur des Anisols ist die Dissoziation vollständig zum Neutralspektrum.

Beim Abkühlen kehren Typ I, dann Typ II wieder zurück. Der Versuch läßt sich mit der Lösung beliebig oft wiederholen.

Dieses Inlösunggehen mit Neutralspektrum ist bei allen schwer löslichen Verbindungen am Anfang zu beobachten, selbst bei den Verbindungen der stark sauren Flaviansäure, hier besonders geben die ganz unlöslichen an kochendes Lösungsmittel etwas Porphyrin mit Neutralspektrum ab.

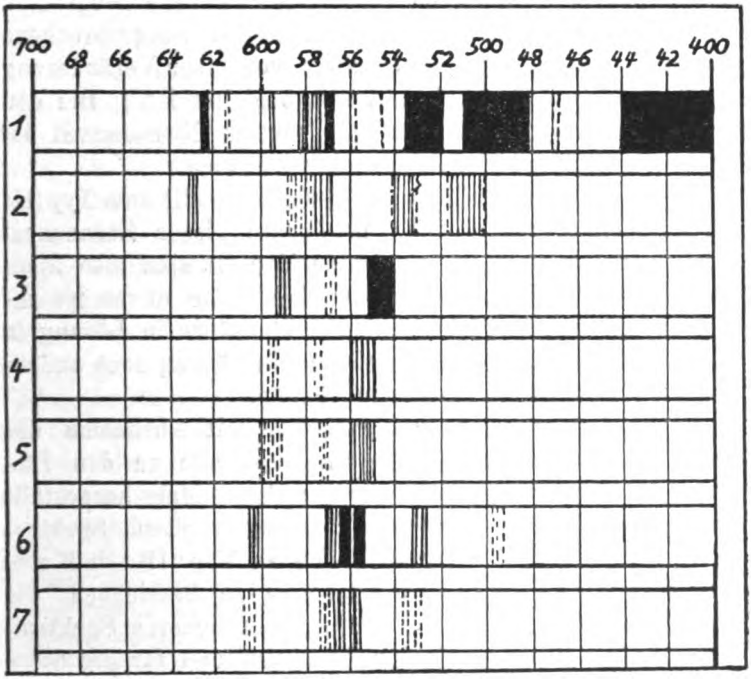
Die Spektraltafel gibt ein Beispiel jedes Spektraltyps.

1. Ätioporphyrin (Mesoporphyrin) in Äther 2. Ätioporphyrin Pulverspektrum	Neutraltyp.
3. Mesoporphyrin in Salzsäure 4. Salzsaures Mesoporphyrin Pulverspektrum 5. Ätioporphyrin-(2)-Pikrat Pulverspektrum	Saurer Typ II.
6. Salzsaures Mesoporphyrin in Methylalkohol 7. Ätioporphyrin-(2)-Pikrolonat Pulverspektrum	Saurer Typ I.

Zu beachten ist besonders, daß die Mitte des Hauptstreifens von Typ I, desgleichen der erste Streifen in Spektralgebieten liegen, die beim Neutraltyp und bei Typ II Minima aufweisen.

Digitized by Google

Nach der Zusammensetzung sind hauptsächlich dreierlei Molekülverbindungen erhalten worden, im Verbindungsverhältnis 1:1, 1:2, 1:3, außerdem je eine Verbindung 1:4, (4)-2,6-Dinitrobenzoat des Ätioporphyrins (85) und 1:5, (5)-2,6-Dinitrobenzoat des Mesoporphyrin-methylesters (88). Molekülverbindungen von Nitrokörpern mit Benzolderivaten im Verhältnis 1:3 sind nur in wenigen Fällen beschrieben



worden[1]), Verbindungsverhältnis 1:4 ist sehr selten[2]), 1:5 scheint bisher noch nie beobachtet zu sein.

Die Verbindungen 1:1 der Nitrophenole weisen meist Spektraltyp (I) auf (Pulverspektrum), sie sind *Monosalze.* Ausnahmen bilden nur: das (1)-Pikrat des Dibromdeuteroporphyrinesters (69) und das (1)-2,6-Dinitrobenzoat des Ätioporphyrins I (84), die neutrales Pulverspektrum besitzen.

[1]) P. Pfeiffer, Org. Molekülverb., S. 220 (1922).
[2]) Rheinboldt, Z. Ang. 39, 765 (1926).

Digitized by Google

Dies sind *reine Additionsverbindungen* von Porphyrin mit *saurem* Nitrokörper (Dibrom-deuteroporphyrinester war wegen seiner hohen Salzsäurezahl, das ist seiner sehr geringen Basizität besonders sorgfältig beobachtet worden).

Reine Additionsverbindungen sind ferner erhalten worden in Bestätigung dieser Auffassung mit Pikrylchlorid (88, 89), eine Additionsverbindung von 2,4-Dinitrobrombenzol mit Ätioporphyrin I (87) ist im Verhältnis 2:1 zusammengesetzt.

Diese letzteren Verbindungen weisen ausgesprochene *Farbvertiefung* auf, die jedoch nicht von einer Veränderung der Lage ihrer Absorptionsbanden begleitet ist.[1]) Bei den obigen Neutralverbindungen mit saurem Nitroderivat ist keine augenfällige Farbänderung vorhanden.

Die Verbindungen 1:2 gehören großenteils zum Typ (II), es sind dies *Disalze.* Die Pikrolonate dieser Zusammensetzung gehören dagegen alle zu Typ (I), sind also *Additionsverbindungen von Monosalzen,* eine Reihe davon ist imstande, mit viel überschüssiger Pikrolonsäure in Lösung in Typ II überzugehen, ein Beweis, daß in Lösung noch andere Molekülverbindungen vorliegen können.

Die Verbindungen 1:3 gehören, mit Ausnahme des (3)-Styphnates von Ätioporphyrin II (5), alle zu den Flavianaten. Dieses Styphnat wurde mehrere Male hergestellt und immer in gleicher Zusammensetzung erhalten. Spektroskopisch gehören die Verbindungen zu Typ (II), sind also als *Additionsverbindungen von Disalzen* zu bezeichnen. Es existieren keinerlei Anzeichen für einen höheren Spektraltyp als II, das gilt auch für Lösungen und für die Salze von Mineralsäuren. Die erwähnten Chlorhydrate 1:3 sind daher ebenso aufzufassen, derartige Anlagerungen sind vielleicht noch häufiger, als es die große Zahl von isolierten Chlorhydraten und Bromhydraten 1:2 erscheinen läßt. Diese sind meist in verdünnter Säure und in Wasser schwer löslich, gehen aber in höchstkonzentrierter Säure in Lösung, was derartige Ursachen haben mag; auch die mehr

[1]) Die Ursache der Farbvertiefung ist also bei der Nitrokomponente zu suchen.

Digitized by Google

blauvioletten und ins Grünliche gehenden Farben in starken Mineralsäuren, besonders in konz. Schwefelsäure sind vielleicht so zu erklären.

Das entgegengesetzte spektrale Verhalten bei Konzentrationserhöhung an Salzsäure und an Nitrophenol (s. S. 12) scheint dem zu widersprechen, doch sind die kleinen spektralen Änderungen beim Wechsel des Mediums usw. noch viel zu wenig untersucht, als daß man daraus Schlüsse ziehen könnte.

Verbindungen 1:4 und 1:5 wurden in je einem Fall erhalten, bei den Verbindungen der 2,6-Dinitrobenzoesäure mit Ätioporphyrin I (85) und Mesoporphyrin (88), sie sind auch als *Additionsverbindungen von Disalzen* aufzufassen. Man wird sie den organischen Molekülverbindungen höherer Art von Rheinboldt[1]) zuzählen, als Koordinationszentrum fungiert nicht das Porphyrin, sondern sein Disalz. Diese Verbindungen sind wohldefiniert und nicht etwa Gemische von niederer Verbindung mit überschüssiger Säure, abgesehen von der mikroskopischen Untersuchung, die in einigen anderen Fällen Gemenge sehr wohl erkennen ließ, ist ihre durchaus reproduzierbare Darstellung beweisend. In der Farbe sind sie besonders hell, ihre Pulver sind leuchtend hellrot.

In zwei Fällen wurde eine eigenartige Erscheinung beobachtet. Aus methylalkoholischen Mutterlaugen des Styphnats von Koproporphyrinester wurden wiederholt hellrote, durchscheinende, sehr derbe Krystalle erhalten, die sich bei der Untersuchung als Styphninsäure erwiesen (gelbes Pulver), die mit so wenig Styphnat von Koproporphyrinester gleichsam imprägniert war, daß beim Lösen in Ammoniak nur einige spärliche Flöckchen Koproporphyrinester übrigblieben und die Elementaranalyse auf Styphninsäure passende Zahlen ergab. Derartige Krystalle waren nach mehr als einjährigem Liegen nicht mehr gut durchscheinend und unscheinbar braun, anscheinend ist das Koproporphyrin aus fester Lösung ausgefallen. (Beim Trocknen kein Gewichtsverlust.)

Etwas Ähnliches wurde bei Versuchen der Darstellung von Phylloporphyrinester-Pikrolonat (das nur in öligem Zustand erhalten wurde) beobachtet. Hier fielen aus Methylalkohol zweimal hellrote durchsichtige Prismen aus, die an der Luft unter sehr großer Gewichtsabnahme sofort zu verwittern begannen. Es blieben hell graugelbliche

[1]) Z. Ang. 39, 767 (1926); A. 451, 256 (1927); A. 473, 249 (1929).

Digitized by Google

Partikeln (ähnliche Asche), die auch nur minimale Mengen Porphyrinester enthielten.

Die beiden Produkte sind recht interessant, ob es sich um definierte Verbindungen handelt, ist noch zweifelhaft, sie sollen noch näher untersucht werden, die exakte Feststellung ihrer Zusammensetzung macht eine feinere Analysenmethode notwendig, das Problem dürfte auf colorimetrischem Wege lösbar sein.

Von ganz besonderem Interesse sind alle die Verbindungen, die infolge ihrer Zusammensetzung oder ihres spektroskopischen Verhaltens sich von den anderen abheben, außerdem die Fälle, wo mehrere Verbindungen von Porphyrin und Nitrokörper existieren. Auf diese Erscheinungen ist schon mehrfach hingewiesen worden, so daß nur noch die nicht behandelten Fälle zu besprechen sind.

Ätioporphyrin I und II unterscheiden sich nur durch die Anordnung der Seitenketten, Ätioporphyrin II hat als Besonderheit Styphnat und Flavianat (5, 8) 1:3, die ausschließlich erhalten wurden, während vom Ätioporphyrin I nur Styphnat und Flavianat (1, 4) 1:2 zu erhalten waren, in ihrem basischen Verhalten sind beide Porphyrine völlig übereinstimmend. Es sei in diesem Zusammenhang auf die große Verschiedenheit der Pikrate von Hämopyrrolcarbonsäureester (2,3-Dimethyl-4-propionsäure), das als einziges Pyrrolpikrat braun gefärbt ist, was von H. Fischer besonders betont worden ist[1]) und des isomeren Kryptopyrrolcarbonsäureesters (2,4-Dimethyl-3-propionsäure), gelb, hingewiesen; das Pikrat der freien Säure ist auch gelb.

Derartig geringe formale Unterschiede können also wesentliche Abweichungen der Reaktionen bedingen.

Protoporphyrin und sein Ester fallen auf durch die mannigfachen Verbindungsverhältnisse.

Vom Tetramethyl-hämatoporphyrin sind zwei sicher verschiedene (1)-Pikrolonate vorhanden (43, 44), die im Pulverspektrum jedoch beide Typ I zeigen. Möglicherweise gehören sie zwei verschiedenen der vier Formen des Tetramethyl-hämatoporphyrins an, die sich ja leicht ineinander umlagern. Bei den beiden (2)-Styphnaten des Kopro-

[1]) B. 46, 1577 (1913).

Digitized by Google

porphyrinesters (50, 51) die auch spektroskopische Übereinstimmung aufweisen, versagt allerdings diese Erklärung.

Hier liegt ohne Zweifel eine neuartige Salzisomerie vor, nicht etwa eine Isomerie im Sinne von P. Pfeiffer (vgl. S. 3 oben). Eine Erklärungsmöglichkeit ist vielleicht diese: Die zweifache Base Koproporphyrin-methylester ist einmal so mit 2 Molekülen des Diphenols Styphninsäure verbunden, daß jede basische Gruppe ein Diphenol bindet, im anderen Falle müßten beide basischen Gruppen mit einem Molekül Styphninsäure 2faches Salz bilden, das noch ein weiteres Molekül Styphninsäure addiert. Das spektroskopische Verhalten kann hierüber nichts aussagen; diese Anschauung ließe auch (1)-Styphnate mit saurem Spektraltyp II voraussehen, für die sich kein Anzeichen ergeben hat. Es ist jedoch auch durchaus möglich, daß komplizierte Moleküle ihre Restvalenzen gegenüber dem gleichen Komplexbildner auf verschiedene Weise betätigen können, unabhängig von der Salzbildung von Stickstoff und phenolischer Hydroxylgruppe.[1])

Andeutungen derartiger Isomerieerscheinungen finden sich auch beim (2)-Pikrat (24) und beim (2)-Flavianat des Protoporphyrinesters (27), ebenso beim (1)-Styphnat des Isouroporphyrinesters (56).

Bei den Porphyrinen mit sehr hoher Salzsäurezahl, Uroporphyrinester, Isouroporphyrinester und Dibrom-deuteroporphyrinester, geht die Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen zurück. (Freies Uro- und Isouroporphyrin sind wohl bloß wegen ihrer extremen Schwerlöslichkeit nicht in Reaktion zu bringen, sie gehen nur mit Flaviansäure glatt in Lösung, Typ II, es gelang jedoch nicht, die entsprechenden Verbindungen zu fassen.) Hier zeigen sich wieder beträchtliche Unterschiede der Isomeren Uro- und Isouroporphyrinester. Beim Dibrom-deuteroporphyrinester gelang dann die Herstellung eines Pikrats mit Neutralspektrum, also einer reinen Additionsverbindung. Die Nebenvalenzkräfte sind also auch bei den schwachbasischen Porphyrinen, die in allen anderen Eigenschaften sich nicht

[1]) Vgl. dazu E. Hertel, A. 451, 180 (1927).

Digitized by Google

abweichend von den übrigen Porphyrinen verhalten, noch vorhanden.

Bei der 2,6-Dinitrobenzoesäure konnten dann eine Neutralverbindung (84) und eine saure Verbindung (85) gefaßt werden. Die Verwirklichung der Pikratisomerie von P. Pfeiffer ist zwar nicht gelungen, aber damit doch ein sehr ähnlicher Fall realisiert, Betätigung von reiner Nebenvalenz und im anderen Fall Salzbildung und darüber hinaus Nebenvalenzbetätigung zwischen Porphyrin und Nitrosäure. Es besteht somit die Hoffnung, daß unter geeigneten Umständen auch diese Isomerie mit Porphyrinen verwirklicht und bewiesen werden kann.

Die (1)-Pikrylchlorid-Verbindungen des Ätioporphyrins I (86) und des Mesoporphyrinesters (89), sowie die (2)-2,4-Dinitro-brombenzol-Verbindung des Ätioporphyrins (87) bestätigen die Additionsverbindungen.

Das farblose 1,3-Dinitrobenzol verursacht einen Farbumschlag von Porphyrinlösungen nach Braun, die Isolierung der entsprechenden Verbindungen gelang, wie in einer späteren Arbeit beschrieben werden soll. Ätioporphyrin erfährt dabei in Aceton eine Spektralverschiebung von etwa 1 mμ nach Rot, seine Löslichkeit wird in allen Lösungsmitteln stark erhöht. Auch mit 1,3,5-Trinitrobenzol und 2,4,6-Trinitrotoluol findet Farbumschlag statt, auch hier gelang die Isolierung. Ähnlich wirkt 2,7-Dinitroanthrachinon. Wahrscheinlich sind noch viele Nitrokörper und Verbindungen anderer organischer Körperklassen zur Bildung von Molekülverbindungen mit Porphyrinen befähigt. Nitrobenzol und Nitromethan bewirken keine Farbänderungen, Versuche, sie als Krystallflüssigkeiten zu fixieren, schlugen fehl. Tetranitromethan wirkt verändernd ein auf Porphyrine, es findet anscheinend Nitrierung statt.

Es gelingt nicht allein, die phenolischen Hydroxylgruppen durch andere saure Gruppen zu ersetzen in den nitrierten Benzoesäuren, auch eine Verbindung ohne Nitrogruppe ist erhalten worden, das (2)-Chloranilat des Ätioporphyrins I (82). Mit Chloranil konnten dagegen Verbindungen nicht festgestellt werden.

Digitized by Google

Es ist zwar in einer ganzen Reihe von Fällen gelungen, Verbindungen in mehr wie einem Verbindungsverhältnis zwischen Porphyrin und Nitrophenol zu erhalten, das wird aber nicht in allen beliebigen Kombinationen gelingen, die innerhalb des Rahmens möglich erscheinen. Folgender Versuch, der auch zu wichtigen Beobachtungen führte, zeigt dies auf das deutlichste. Es muß allerdings bemerkt werden, daß es noch nicht überall versucht worden ist, ein zweites Verbindungsverhältnis zu erhalten; wo dies bisher gelang, war mehrfach der Zufall im Spiel.

Versetzt man eine Chloroformlösung von Ätioporphyrin I mit der einem Molekül entsprechenden Menge Pikrinsäure in Methylalkohol, so besitzt die Lösung nach dem Konzentrieren Spektraltyp I, daneben ist noch etwas Neutralspektrum zu sehen. Ein Zusatz von weiteren 10—15 Proc. eines Moleküls Pikrinsäure bringt das Neutralspektrum zum Verschwinden. Beim Einengen der Lösung krystallisierten schöne violette Prismen, die ziemlich einheitlich aussahen, aber sehr verschiedene Größen aufwiesen, was bei den Molekülverbindungen bei ungestörter Krystallisation sonst nicht der Fall war.

18,8 mg Subst.: 8,4 mg Porphyrin, 5,3 mg Pikrinsäure.
Ber. 9,8 mg „ 4,5 mg „ .

Nach der Zusammensetzung hätte eine Verbindung 1 : 1 vorliegen können, die Betrachtung des Pulverspektrums zeigte jedoch deutlich, was der Habitus der Krystalle bereits hatte vermuten lassen: es liegt ein Gemenge von Ätioporphyrin mit dem (2)-Pikrat vor.

Pulverspektrum: I. 628; II. 574; III. 551; IV. 413; Intensität: III, II, I, IV.

Eine Eigenheit war dabei zu konstatieren, die bei einheitlichen Verbindungen nie auftrat, beim Pulverisieren dominierte zunächst das Neutralspektrum, beim weiteren Zerreiben mehr der saure Typ (II). Bei einheitlichen Molekülverbindungen ist immer der Streifen am ersten zu sehen, der nachher der intensivste ist. Genau die gleiche Erscheinung konnte mit einem Gemisch der Pulver von Ätioporphyrin und dem (2)-Pikrat erzielt werden, wobei auch die Lage der Streifen dieselbe war.

Digitized by Google

Von großer Wichtigkeit ist besonders der Umstand, daß aus einer Lösung, die spektroskopisch einheitlichen Typ I aufweist, das (2)-Pikrat, das Spektraltyp II besitzt (daneben Ätioporphyrin), ausfällt.

Man wird derartige Erscheinungen berücksichtigen müssen bei Rückschlüssen aus dem Verhalten von Molekülverbindungen und Salzen in Lösung auf ihren Zustand im Krystall, z. B. Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Mutterlauge, von der man wohl annehmen darf, daß sie mit den beiden Bodenkörpern im Gleichgewicht steht, hatte unverändert Spektraltyp I. Aus der Lösung ist also nicht die Verbindung auskrystallisiert, die in dem komplizierten System in ganz überwiegender Menge zunächst vorliegt, sondern die krystallisationsfähigste, infolge der Verarmung der Lösung an Pikrinsäure muß dann noch das ebenfalls schwer lösliche Ätioporphyrin ausfallen. Die günstigen spektroskopischen Eigenschaften der Porphyrine erlauben es, einen Gleichgewichtsvorgang bequem zu verfolgen, der sich in unzähligen Fällen allen Beobachtungen entzieht.

Der Versuch beweist, daß gewisse Verbindungen begünstigt sind, daß jedoch in Lösungen noch Verbindungen möglich sind, die in festem Zustand nicht isolierbar zu sein brauchen. Besonders ist daran zu denken, daß in den Lösungen mit überschüssigem Reagens davon noch weitere Moleküle angelagert werden können. Im Zusammenhang damit weist das (3)-Styphnat des Ätioporphyrins II besonderes Interesse auf, das stets zu erhalten ist, während vom Ätioporphyrin I nur ein (2)-Styphnat zu fassen war. Gleiche Begünstigung haben das (4)-2,4-Dinitrobenzoat des Ätioporphyrins I (85) und das (5)-2,4-Dinitrobenzoat des Mesoporphyrinesters (88).

Das gleiche Gemisch von Ätioporphyrin mit dem (2)-Pikrat wurde bei einem Versuch erhalten, ein Monopikrat darzustellen mit addiertem Na-Pikrat, wozu dem obigen Ansatz die 5 fache Menge an Na-Pikrat beigegeben wurde. Das erhaltene Präparat war aschefrei, alle spektroskopischen Erscheinungen, der Krystallbefund und die Zusammensetzung entsprachen völlig dem obigen Versuch.

14,2 mg Subst.: 9,6 mg Porphyrin, 5,4 mg Pikrinsäure.
Ber. 9,6 mg „ 4,6 mg „

Digitized by Google

Durch Verwendung anderer Lösungsmittel sind möglicherweise noch anders zusammengesetzte Molekülverbindungen darstellbar, doch ist die Zahl der in Betracht kommenden Medien begrenzt, da diese unbedingt gute Lösungsmittel für die Reagenzien sein müssen, damit man reine Verbindungen isolieren kann.

Schwer lösliche Flavianate können auch durch Umsetzung der leicht löslichen Pikrate mit Flaviansäure erhalten werden.

Pikrinsäure, Styphninsäure und Flaviansäure wirken stark veresternd auf Porphyrincarbonsäuren in Gegenwart von Alkoholen, Pikrolonsäure wirkt langsamer.[1]) Um Ester-Verbindungen herzustellen, kann man ohne weiteres von den freien Porphyrinen ausgehen.

Mit Hilfe der Pikrinsäure ist es auch gelungen, das gegen Säuren so empfindliche Mesorhodin[2]) zu verestern, vielleicht ist diese Methode der Veresterung bei empfindlichen Körpern noch des öfteren von Nutzen, es ist auch denkbar, daß damit auf anderen Wegen nicht durchführbare Partialveresterungen gelingen werden.

Vom Mesorhodinester sind dargestellt: (2)-Styphnat, (1)-Pikrat, (2)-Pikrolonat und (3)-Flavianat (78, 79, 80, 81), die sich ganz in den Rahmen der Porphyrinverbindungen einfügen lassen.

Bei Metallkomplexsalzen der Porphyrine konnte bisher noch keinerlei Hinweis auf Molekülverbindungen dieser Art gefunden werden.

Nicht nitrierte Phenole und niedere Nitrophenole erzeugen in Lösungen von Porphyrinen keine sauren Spektren. An einem größeren Material wurde jedoch festgestellt, daß in der Schmelze vieler Phenole mit Porphyrinen saure Spektren erhalten werden. Die Art des Spektrums, Neutral, Typ I, Typ II, hängt ab von der Basizität des Porphins und der Art des Phenols; isomere Phenole verhielten sich sehr verschieden, wobei jedoch die dissoziierende Wirkung der höheren Temperaturen, d. h. der Schmelzpunkt der Phenole wesentlich sein dürfte. Mit Pikramid, Pikraminsäure, mit Nitroso-phenolen und Naphtolen, Chinon und α-Naphtochinon wurden Verbindungen nicht erhalten.

Von Formulierungen der Molekülverbindungen der Porphyrine soll abgesehen werden, sie ist natürlich möglich im Sinne der üblichen Schreibweise von Molekülverbindungen.

---

[1]) Uber Veresterungen mit Hilfe von Pikrinsäure vgl. Piloty u. Dormann, B. 46, 1005 (1913); dazu H. Fischer, B. 46, 1577 (1913).

[2]) H. Fischer, Treibs u. Hellberger, A. 466, 256 (1928).

Digitized by Google

In der letzten Zeit sind öfters Versuche gemacht worden, Molekülverbindungen auf Grund atomarer Kräfte, nicht molekularer Restvalenzen zu deuten. Ich halte es für verfrüht, derartige Anschauungen, oder etwa die Elektronentheorie der Valenz jetzt schon auf so komplizierte Moleküle wie die Porphyrine übertragen zu wollen.

Als wesentliches Ergebnis meiner Versuche scheint mir der Nachweis erbracht zu sein, daß Porphyrine befähigt sind, Restaffinität zu betätigen. Dies ist auch eine weitere Bestätigung dafür, daß das Eisen in Hämin und das Magnesium im Chlorophyll nicht bloß durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen gebunden sind, sondern durch Restaffinitäten zum Komplex verankert sind.

Molekülverbindungen können zur Charakterisierung von Porphyrinen, besonders von Isomeren, die hier möglicherweise größere Unterschiede als in ihren andern Eigenschaften entfalten werden, sehr wahrscheinlich noch wertvolle Dienste leisten. Mit Hilfe der Molekülverbindungen sind vielleicht auch Trennungen zu erzielen, die nach keiner der bisherigen Methoden möglich erscheinen, in Spezialfällen kann vielleicht auch die Äther–Salzsäure-Methode von Willstätter umgangen werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Hans Fischer für die Förderung dieser Arbeit zu danken. Auch für die Überlassung der kostbaren Präparate sei ihm mein ergebenster Dank ausgesprochen.

Zur Durchführung dieser Arbeit standen mir Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür ich ergebenst danke.

Versuche.

Analyse der Doppelverbindungen.

Die Verbrennung der Pikrate, Styphnate usw. macht einige Schwierigkeiten, es kommt häufig vor, daß die Substanzen versprühen, worunter die Genauigkeit der Analysen leidet. Es wurde daher eine spezielle Methode ausgearbeitet, die es gestattet, recht rasch die große Zahl der erforderlichen Analysen zu bewältigen.

Die auch bei anderen Pikraten übliche Methode der quantitativen Pikrinsäurebestimmung ist hier besonders einfach durchzuführen.

Digitized by Google

Bei den Ätioporphyrinen und den Porphyrinestern gelingt es leicht, mit verdünntem Ammoniak im heißen Wasserbad das Nitrophenol als Ammoniumsalz in Lösung zu bringen, während das Porphyrin zurückbleibt. Es wird durch Glasröhrchen mit Sinterplatte (Jena) filtriert, das Filtrat im gewogenen Tiegel verdampft, Tiegel und Röhrchen sind bei 110° alsbald gewichtskonstant. Man verwendet 1—2-proc. NH_3 und digeriert $^1/_2$ Stunde im Wasserbad, die Behandlung wird solange wiederholt, wobei man erforderlichenfalls das Porphyrin ins Reagenzglas zurückspritzt, bis sich das Ammoniak nicht mehr anfärbt, was in der Regel nach der dritten Operation erreicht ist. Nur in wenigen Fällen wurden die Ester verseift (beim Deuteroporphyrin und Tetramethylsäure-aloporphyrin), in dem Fall muß man bei tieferer Temperatur entsprechend öfters digerieren. Ist eine kleine Menge durchgegangen, so wird die Bestimmung zu Ende geführt, das Porphyrin läßt sich stets nach dem Trocknen bei 110° nach Auflösen des Ammoniumsalzes leicht abfiltrieren und in Anrechnung bringen (die NH_4-Salze der Porphyrine verlieren sehr leicht ihr Ammoniak), diese Korrektur war nur selten nötig und dann geringfügig.

Etwas umständlicher war die Methode bei den Molekülverbindungen der freien Porphyrine, da diese mit Ammoniak in Lösung gehen.

Im Falle der Pikrinsäure, Styphninsäure und Flaviansäure gelingt es, durch längeres Ausziehen im siedenden Wasserbad glatt die quantitative Hydrolyse durchzuführen, das Phenol wird als NH_4-Salz gewogen (wegen der Sublimierbarkeit), man muß jedoch häufiger ausziehen.

Besonders glatt gelingt dies meist bei der Flaviansäure, die in Wasser leicht löslich ist.

Eine kleine Variation erlaubt auch hier bequeme Bestimmung. Die Substanz wird mit absolut methylalkoholischer Salzsäure übergossen und im Wasserbad eingedampft, dann kurz im Vakuum erhitzt, wobei man Spritzen vermeiden muß. Dann wird noch zweimal mit wenig absolutem Methylalkohol zur Trockne eingedampft und dann im Vakuum gründlich getrocknet. Die Operation läßt sich sehr rasch durchführen, da die Porphyrine sehr leicht zu verestern sind (mit wenig Ausnahmen) und ja nur wenig Substanz angewendet wird. Man hat jetzt den Porphyrin-Ester, jedoch als salzsaures Salz.

Die Chlorhydrate der Porphyrine sind alle zusammengesetzt: Porphyrin, 2 HCl, wobei allerdings zu bedenken ist, daß die so gefundenen Verbindungen fast alle aus wäßriger Salzsäure erhalten worden sind. Es existieren nur einige Ausnahmen, ein Trichlorhydrat des Phylloporphyrins, das von Willstätter und Fritzsche[1]) aus sehr kons. wäßriger Lösung gewonnen worden ist, außerdem ein Tri-

[1]) A. 371, 105 (1909).

Digitized by Google

chlorhydrat des Pyrroporphyrins, das dieselben Autoren[1]) aus Chloroform erhielten, dann das Trichlorhydrat des Häminporphyrins.[2])

Bei der nun folgenden Aufarbeitung mit verdünntem Ammoniak muß das entstehende Ammoniumchlorid in Rechnung gebracht werden.

Beispiel: (2)-Pikrat des Mesoporphyrins (10).

15,1 mg Subst.: 8,2 mg Mesoporhyrinester, 8,2 mg Ammoniumpikrat + Mol.-Gew. 566 Ammoniumchlorid

Ammoniumchlorid

ber. 1,3 mg

6,9 mg Ammoniumpikrat

Gef.: 7,8 mg Mesoporphyrin, 6,4 mg Pikrinsäure (Mol.-Gew. 229)
Ber.: 8,3 mg „ 6,8 mg „

Im Text sind die so angeführten Analysen durch die Schreibweise gekennzeichnet.

Einige Ester, besonders Tetramethyl-hämatoporphyrin, schmelzen in Berührung mit heißem Wasser, dies ist möglichst zu vermeiden, da es sonst Schwierigkeiten macht, das Porphyrin quantitativ aus dem Reagenzglas zu spülen.

Ein besonderer Vorteil der Analysenmethode ist der, daß die kostbaren Porphyrine nicht verlorengehen.

Nachstehend folgt die Beschreibung der einzelnen Molekülverbindungen in der Reihenfolge der Tabellen I und II auf S. 4—5 und 6.

1. Aus konz. methylalkoholischer Lösung in prachtvollen glänzenden violetten Prismen. Die Schmelzpunkte dreier Präparate waren 217°, 218°, 223° (korr.).

Bei 100° erleidet das Styphnat keinen Gewichtsverlust im Vakuum über P_2O_5, dasselbe gilt für alle anderen Verbindungen.

3,475 mg Subst.: 6,870 mg CO_2, 1,495 mg H_2O. — 2,651 mg Subst.: 0,351 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{32}H_{38}N_4 \cdot 2C_6H_3O_8N_3$ Ber. C 54,52 H 4,58 N 14,46
Gef. „ 53,92 „ 4,82 „ 14,56.

17,7 mg Subst.: 8,6 mg Porphyrin, 8,6 mg Styphninsäure,
Ber. 8,7 mg „ 9,0 mg „

Aceton-Spektrum: I. 601,2; II. (569,0) ... 556,7; III. 529,1. Spektraltyp I. Intensitäten: II; III, I. II hat einen deutlichen Vorstreifen, II und III haben in der Mitte Aufhellungen.

Mit etwas Wasser: Neutralspektrum.

Mit Überschuß an Styphninsäure: I. 593,0; II. 571,1; III. 549,9. Spektraltyp II. Intensitäten: III; I, II.

Pulverspektrum: I. 598; II. 576; III. 555. Typ (II). Intensitäten: III, I; II.

---

[1]) A. 371, 102 (1909).

[2]) Willstätter u. Fischer, H. 87, 478 (1913).

Digitized by Google

2. Aus Aceton–Methylalkohol in schönen violetten Prismen, im Gegensatz zum Styphnat auch aus verdünnter ätherischer Lösung, in kleinen Prismen. Schmelzp. 232° (korr.).

3,824 mg Subst.: 7,930 mg CO_2, 1,715 mg H_2O. — 3,138 mg Subst.: 0,416 ccm N (17°, 722 mm). — 4,643 mg Subst.: 9,530 mg CO_2, 2,050 mg H_2O (aus Äther).

$C_{32}H_{38}N_4 . 2C_6H_3O_7N_3$	Ber.	C 56,39	H 4,74	N 14,96
	Gef.	„ 56,56, 55,98	„ 5,02, 4,82	„ 14,82.

Aceton-Spektrum: Typ I, daneben etwas Neutralspektrum, mit Überschuß an Pikrinsäure: Typ II, alle Zahlen wie bei 1. Die Löslichkeit ist beträchtlich, doch geringer als die des Styphnates.

Pulverspektrum: I. 596,5; II. 576; III. 555. Intensitäten: III, I; II. Typ (II).

3. Aus Chloroform–Aceton in feinen Nädelchen, bräunlich-rosafarben, ganz ähnlich dem salzsauren Mesoporphyrin. Schmelzp. 262° (korr.).

3,885 mg Subst.: 8,755 mg CO_2, 1,940 mg H_2O. — 3,145 mg Subst.: 0,471 ccm N (22°, 729 mm).

$C_{32}H_{38}N_4 . 2C_{10}H_8O_5N_4$	Ber.	C 62,01	H 5,41	N 16,70
	Gef.	„ 61,45	„ 5,59	„ 16,66.

21,6 mg Subst.: 11,6 mg Porphyrin, 10,3 mg Pikrolonsäure.
Ber. 10,3 mg „ 11,3 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Überschuß an Pikrolonsäure: I. 601,1; II. 556,0; III. 529,8. Intensität: II; I; III. Typ I.

Großer Überschuß an Pikrolonsäure: I. 597,5; II. 554,2.

Dazu etwas Wasser: I. 594,0; II. 551,0. Typ II. Intensität: II; I.

Die Löslichkeit ist gering.

Pulverspektrum: I. 607; II. . . . 562; Intensität: II, I. Typ (I)

4. Aus Chloroform–Aceton in derben purpurroten Nadeln, die nach der Isolierung in Aceton und Methylalkohol fast unlöslich sind. Schmelzp. 230° auf dem Block, unscharf.

4,071 mg Subst.: 8,335 mg CO_2, 1,865 mg H_2O. — 2,140 mg Subst.: 0,174 ccm N (21°, 726).

$C_{32}H_{38}N_4 . 2C_{10}H_6O_9N_2S$	Ber.	C 56,40	H 4,54	N 10,13
	Gef.	„ 55,84	„ 5,13	„ 9,02.

12,6 mg Subst.: 5,1 mg Porphyrin, 7,6 mg Flaviansäure,
Ber. 5,4 mg „ 7,2 mg „

Das Flavianat ist so schwer löslich, daß kein Spektrum zu messen ist.

Pulverspektrum: I. 599; II. 577; III. 555. Intensität: III, I; II. Typ (II).

Digitized by Google

5. Aus konz. methylalkoholischer Lösung in rotvioletten Blättchen oder in derben Prismen. Schmelzp. 217° (korr.).

4,063 mg Subst.: 7,385 mg CO_2, 1,555 mg H_2O. — 3,064 mg Subst.: 0,392 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{32}H_{36}N_4 \cdot 3C_6H_3O_8N_3$	Ber.	C 49,46	H 3,90	N 15,00
	Gef.	„ 49,57	„ 4,29	„ 14,08.

13,1, 15,2 mg Subst.: 5,5, 6,8 mg Porphyrin, 7,1, 8,9 mg Styphnins.
Ber. 5,2, 6,0 mg „ 7,9, 9,1 mg „ .

Drei verschiedene Präparate.

Acetonspektrum: Typ I (Zahlen wie 1), wenig Wasser ändert nicht, mit steigender Wasserkonzentration zunehmende Dissoziation.

Mit überschüssiger Styphninsäure: I. 593,9; II. 570,6; III. 551,3; IV. 525,7. Intensität: III; I, II; IV. Typ II.

Pulverspektrum: I. 598; II. 555. Intensität: II, I. Typ (II).

6. Aus verdünnter ätherischer Lösung in roten Stäbchen. Schmelzp. 223° (korr.).

4,093 mg Subst.: 8,360 mg CO_2, 1,865 mg H_2O. — 2,606 mg Subst.: 0,358 ccm N (17°, 724 mm). — 2,171 mg Subst.: 0,284 ccm N (21°, 717 mm).

$C_{32}H_{36}N_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$	Ber.	C 56,39	H 4,74	N 14,96
	Gef.	„ 55,71	„ 5,10	„ 15,39, 14,33.

Das Spektrum ist dem des Ätioporphyrin I-Pikrates völlig gleich und verhält sich ebenso gegen überschüssige Pikrinsäure, die Dissoziation ist etwas stärker als bei den Styphnaten.

Pulverspektrum: I. $\underbrace{603{,}7—590{,}9}_{597{,}3}$; II. 575,5; III. $\underbrace{562{,}1—550{,}2}_{556{,}1}$ ... 545,0. Intensität: III, I; II. Typ (II).

Das Pulverspektrum wurde in diesem Falle so deutlich wie das einer Lösung erhalten.

7. Aus Chloroform-Aceton in wenig löslichen leuchtend roten Nadeln vom Schmelzp. 228° (korr.).

4,535 mg Subst.: 10,200 mg CO_2, 2,210 mg H_2O. — 3,368 mg Subst.: 0,500 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{32}H_{36}N_4 \cdot 2C_{10}H_8O_8N_4$	Ber.	C 62,01	H 5,41	N 16,70
	Gef.	„ 61,34	„ 5,45	„ 16,50.

13,6 mg Subst.: 6,1 mg Porphyrin, 6,8 mg Pikrolonsäure,
Ber. 6,5 mg „ 7,1 mg „ .

Im spektroskopischen Verhalten besteht volle Übereinstimmung mit dem Pikrolonat des Ätioporphyrin I. auch im Pulverspektrum.

I. 607; II. ... 561; III. 530. Intensität: II, I; III. Typ (I).

8. Aus konz. methylalkoholischer Lösung in leuchtend roten glänzenden Stäbchen. Schmelzp. 250° (korr.).

Digitized by Google

10,8 mg Subst.: 8,4 mg Porphyrin, 8,0 mg Flaviansäure,
Ber. 3,6 mg „ 7,2 mg „ .

Acetonspektrum: I. 592,8; II. 570,9; III. 549,5. Intensität: III, I; II. Typ II.

Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser findet Übergang nach Neutral statt, wobei man als Zwischenstadium Typ I (601) beobachtet.

Pulverspektrum: I. 596; II. 474; III. 554 ... Intensität: III, I; II. Typ (II).

9. Mesoporphyrin ist in der Acetonlösung der Styphninsäure spielend löslich, Krystallisation wurde erst auf Zusatz von etwas Wasser zu sehr konz. Lösung erzielt. Feine rote, violettstichige Prismen. Schmelzp. 232° (korr.).

8,835 mg Subst.: 7,320 mg CO_2, 1,510 mg H_2O. — 3,078 mg Subst.: 0,358 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4.2C_6H_3O_8N_3$	Ber.	C 52,26	H 4,20	N 13,26
	Gef.	„ 52,06	„ 4,41	„ 12,90.

Acetonspektrum: Typ I (602), daneben etwas Neutralspektrum.

Überschuß an Styphninsäure: Typ II. I. 593,1; II. 449,9.

Pulverspektrum: I. 599; II. 577; III. 556 ... Intensität: III; I; II. Typ (II).

10. Darstellung genau wie bei 9, feine rote Nadeln. Schmelzpunkt 178° (korr., Block).

4,465 mg Subst.: 8,925 mg CO_2, 1,830 mg H_2O. — 3,548 mg Subst.: 0,418 ccm N (21°, 713 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4.2C_6H_3O_7N_3$	Ber.	C 53,89	H 4,33	N 13,67
	Gef.	„ 54,31	„ 4,58	„ 12,83.

Eine Pikratanalyse ist vorne als Beispiel angeführt.

Die spektroskopischen Daten sind die gleichen wie beim Styphnat, die Dissoziation ist jedoch etwas stärker.

Pulverspektrum: I. 598; II. 576; III. 557 ... Intensität: III, I; II. Typ (II).

11. Aus Aceton, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in sehr feinen rotbraunen Kryställchen. Schmelzp. 204° (korr.).

4,248 mg Subst.: 9,110 mg CO_2, 1,985 mg H_2O. — 3,391 mg Subst.: 0,467 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4.2C_{10}H_8O_5N_4$	Ber.	C 59,21	H 4,97	N 15,35
	Gef.	„ 58,49	„ 5,23	„ 15,24.

Acetonspektrum: Neutral und wenig Typ I (601).

Mit großem Überschuß an Pikrolonsäure: I. 601,1; II. 556,4; III. 529,2. Intensität: II; I, III. Typ I.

Dazu viel Wasser: I. 596,0; II. 551,2. Intensität: II; I. Annäherung an Typ II. Pulverspektrum: I. 607; II. 560; Intensität: II, I. Typ (I).

Digitized by Google

12. Aus Aceton mit etwas Wasser nach einigem Stehen in violetten Prismen. Schmelzp. 215° unscharf auf dem Block.

20,6 mg Subst.: 9,0 mg Porphyrin, 11,5 mg Flaviansäure.
Ber. 9,7 mg „ 10,9 mg „

Acetonspektrum, Typ II: I. 593,8; II. 570,1; III. 550,5; IV. 523,8. Intensität: III; I, II, IV.

Bei Zusatz eines Tropfens Wasser zur Acetonlösung erhält man ein kompliziertes Spektrum, eine Kombination von Typ II, Typ I (601) und Neutralspektrum, ein zweiter Tropfen bringt Typ II zum Verschwinden, noch etwas mehr dissoziiert vollständig, wenig Flaviansäure macht die Erscheinung rückläufig.

Überschuß an Flaviansäure und etwas Wasser: I. 591,9; II. 570,3; III. 549,0; auch mit sehr viel Wasser bleibt dieses Spektrum jetzt erhalten.

Pulverspektrum: I. 596; II. 575; III. 555 ... Intensität: III, I; II, Typ (II).

13. Aus konzentrierter methylalkoholischer Lösung in Büscheln rotvioletter Kryställchen vom Schmelzp. 185°; das gleiche Styphnat wird erhalten, wenn man vom unveresterten Mesoporphyrin ausgeht (zweites Analysenpräparat).

4,038 mg Subst.: 7,860 mg CO_2, 1,690 mg H_2O. — 4,185 mg Subst.: 8,130 mg CO_2, 1,755 mg H_2O. — 3,029 mg Subst.: 0,352 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4 . 2C_6H_3O_8N_3$	Ber.	C 53,12	H 4,46	N 12,91
	Gef.	„ 53,09	„ 4,68	—
		„ 52,98	„ 4,69	„ 12,92.

Acetonspektrum wie 1: Typ I
Überschuß: „ II

Das Styphnat ist leicht löslich.

Pulverspektrum: I. 598,5; II. 577; III. $\underbrace{558 \ldots}_{555}$ Intensität: III, I; II. Typ (II).

14. Aus methylalkoholischer Lösung in glänzenden, purpurroten Prismen vom Schmelzp. 145°, die auch hier bei Anwendung des freien Porphyrins erhalten wurden.

20,3 mg Subst.: 11,1 mg Porphyrin, 8,9 mg Pikrinsäure.
Ber. 11,5 mg „ 8,8 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben etwas Typ I (601,9).

Durch starkes Verdünnen wird die Dissoziation verstärkt, durch wenig Wasser vollständig.

Mit wenig Pikrinsäure: I. 602,2; II. (569,2), 557,6; III. 539,5; IV. 496. Typ I. Intensität: II; III, I; IV. II und III haben Minima.

Mit viel Pikrinsäure: I. 594,7; II. 571,8; III. 551,3; (IV. 525,7).

Digitized by Google

Typ II. Intensität: III; I, II; IV. Durch Wasser noch verstärkt: I. 593,7; III. 549,9.

Pulverspektrum: I. 597,5; II. 575,5; III. 555 ... Typ (II). Intensität: III, I, II.

15. Aus heißem Aceton feine Nädelchen vom Schmelzp. 195° (korr.).

4,260 mg Subst.: 9,370 mg CO_2, 2,100 mg H_2O. — 3,877 mg Subst.: 0,537 ccm N (21,5°, 712 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4 . 2C_{10}H_8O_5N_4$	Ber.	C 59,88	H 5,21	N 14,97
	Gef.	„ 59,99	„ 5,51	„ 15,04.

Acetonspektrum: Neutral, daneben Spur Typ I, erst mit großem Überschuß an Pikrolonsäure erscheint Typ I.

I. 601,4; II. 556,4; III. 529,8. Intensität: II; I, III.

Mit Wasser findet dann noch eine kleine Verschiebung statt: I. 599; III. 554.

Pulverspektrum: I. 607; II. 561. Intensität: II, I. Typ (I).

16. Aus konzentriert methylalkoholischer Lösung mit ganz wenig Wasser in charakteristischen Büscheln kleiner Kryställchen. Schmelzpunkt 235° (korr.), ab 200° Sintern.

4,192 mg Subst.: 8,310 mg CO_2, 1,835 mg H_2O. — 3,655 mg Subst.: 0,279 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4 . 2C_{10}H_8O_8N_2S$	Ber.	C 54,97	H 4,45	N 9,17
	Gef.	„ 54,06	„ 4,90	„ 8,35.

22,0 mg Subst.: 9,6 mg Porphyrin, 12,0 mg Flaviansäure.
Ber. 10,7 mg „ 11,3 mg „

In Aceton fast unlöslich.

Spektrum in Methylalkohol: I. 603,0; II. 562,1; III. 529,4; IV. 497. Typ I. Intensität: II; III, I; IV.

Überschuß von Flaviansäure: I. 594,3; II. 572,9; III. 551,3. Typ II. Intensität: III; I; II.

Pulverspektrum: I. 599; II. 556 ... Intensität: II, I. Typ (II).

17. Protoporphyrin erwies sich als sehr leicht löslich in einer Acetonlösung von Styphninsäure, erst auf Zusatz von etwas Wasser wurde Krystallisation in schwach violettstichig grauen, lanzettförmigen Kryställchen erzielt. Schmelzp. 234° (korr., Block).

3,356 mg Subst.: 7,340 mg CO_2, 1,545 mg H_2O. — 3,701 mg Subst.: 0,377 ccm N (19°, 714 mm).

$C_{34}H_{34}N_4O_4 . C_6H_3O_8N_3$	Ber.	C 59,45	H 4,62	N 12,14
	Gef.	„ 59,65	„ 5,15	„ 11,19.

18,2 mg Subst.: 11,9 mg Porphyrin, 4,6 mg Styphninsäure.
Ber. 12,7 mg „ 5,5 mg „

Das Styphnat ist in Aceton sehr leicht löslich mit Neutralspektrum, neben wenig Typ I (610).

Digitized by Google

Mit überschüssiger Styphninsäure entsteht zunächst Typ I: I. 610; II. 562. Mit großem Überschuß: I. 607,5; II. 560,5. Auf Wasserzusatz wird dann der reine Typ II gebildet: I. 604,0; II. 559,1, der auch bei stärkstem Verdünnen erhalten bleibt.

Pulverspektrum: Nicht erhalten.

Aus Aceton–Benzol wurde das gleiche Styphnat erhalten in schönen, rein dunkelbraunen Blättchen, Schmelzp. 226° (korr., Block).

14,0 mg Subst.: 9,6 mg Porphyrinester, 6,9 mg Ammonium-Styphnat + Salmiak.

Gef.	9,2 mg	Porphyrin,	4,6 mg	Styphinsäure.
Ber.	9,8 mg	„	4,2 mg	„

Acetonspektrum: Neutral.

Ein Pulverspektrum konnte andeutungsweise erhalten werden. Typ I: 573, 543, der erste Streifen war nicht zu erkennen.

18. In genau der gleichen Weise dargestellt in Aceton wie das Styphnat, in kleinen dunkelvioletten Prismen. Schmelzp. 180° sehr unscharf, 158° (korr., auf dem Block).

4,067 mg Subst.: 9,035 mg CO_2, 1,845 mg H_2O. — 4,259 mg Subst.: 0,460 ccm N (21,5°, 711 mm).

$C_{34}H_{34}O_4N_4.C_6H_3O_7N_3$	Ber.	C 60,66	H 4,72	N 12,39
	Gef.	„ 60,59	„ 5,08	„ 11,74.

21,2 mg Subst.: 15,0 mg Porphyrin, 6,9 mg Pikrins.

Ber.	15,1 mg	„	6,1 mg	„

In Aceton leicht löslich, Spektrum: Neutral.

Pulverspektrum: Nicht erhalten.

19. Aus Aceton-Benzol in kleinen violetten Rechtecken, Schmelzpunkt 157° (korr.).

11,9 mg Subst.: 5,7 mg Porphyrinester, 7,1 mg Ammoniumpikrat + Salmiak.

Gef.	5,4 mg	Porphyrin,	5,7 mg	Pikrinsäure.
Ber.	6,6 mg	„	5,3 mg	„

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I.

Mit wenig Pikrinsäure: I. 611; II. $\underbrace{\ldots 566}_{571}$; III. 536. Intensität: II, III, I. Typ I.

Mit großem Überschuß an Pikrinsäure: I. 606; II. ...561; III. 533. Intensität: II; I; III.

Mit Wasserzusatz: I. 603; II. 578; III. 558. Intensität: III; I; II. Typ II.

Pulverspektrum: I. 610; II. 563. Typ (II). Sehr schwach, eben sicher zu messen.

20. Aus Aceton in glänzenden Kryställchen, oder feinen Nadeln violetter Farbe und von gelbgrauer Oberflächenfarbe. Schmelzp. 160° unscharf.

Digitized by Google

13,6 mg Subst.: 6,9 mg Porphyrinester, 9,0 mg Ammoniumpikrolonat + Salmiak.

Gef.	6,6 mg Porphyrin,	7,2 mg	Pikrolonsäure.
Ber.	7,0 mg „	6,6 mg	„

Acetonspektrum: Neutral.

Mit Überschuß: I. 610,2; II. 564,2; III. 534,8. Intensität: II; III, I. Typ I. Bleibt auch mit viel Wasser erhalten.

Pulverspektrum: I. 618; II. ... 571. Intensität: II, I. Typ (I).

21. Um das Flavianat (3) bequem darzustellen und gleichzeitig zum Studium der Umsetzung eines Pikrates wurde das in Aceton leicht lösliche Pikrat des Protoporphyrins mit einer Lösung von Flaviansäure in Aceton versetzt; zur heißen Pikratlösung wurde die heiße Flaviansäurelösung hineinfiltriert. Alsbald krystallisierte ein Flavianat in schmutzigvioletten Nädelchen, ohne gelben Schimmer, Schmelzpunkt 211° (korr.). Nach der Analyse ist bei dieser Arbeitsweise ein (2)-Flavianat entstanden.

20,0 mg Subst.: 9,4 mg Porphyrinester, 13,4 mg Ammoniumflavianat + Salmiak.

Gef.	9,0 mg Porphyrin,	10,8 mg	Flaviansäure.
Ber.	9,5 mg „	10,5 mg	„

In Aceton fast unlöslich, beim Kochen geht eine Spur in Lösung, im Gegensatz zum (3)-Flavianat.

Pulverspektrum: I. 608; II. 563. Intensität: II, I. Typ II.

Daß das Flavianat keine Pikrinsäure mehr enthielt, war leicht feststellbar, Flaviansäure geht aus wäßriger Lösung auch nicht spurenweise in Äther, während Pikrinsäure damit leicht auszuziehen ist, in einer Mischung läßt sie sich so leicht auffinden.

22. In Aceton völlig unlöslich. Da auch Protoporphyrin in reinem Zustand in Aceton fast unlöslich ist, mußte die Darstellung auf abweichende Art vorgenommen werden. In eine verdünnte Lösung von Flaviansäure in Aceton wurde eine mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure hergestellte Lösung von Protoporphyrin in Äther hineinfiltriert, alsbald krystallisierte das Flavianat in feinen flimmernden Nadeln, violettbraun, mit gelber Oberflächenfarbe, Schmelzp. 215° (korr., Block).

14,2 mg Subst.: 6,0 mg Porphyrin, 9,4 mg Flaviansäure.

Ber.	5,3 mg „	8,9 mg	„

Ein Spektrum war wegen der völligen Unlöslichkeit nicht zu messen.

Pulverspektrum: I. 609; II. 565. Intensität: II, I. Typ (II).

23. Aus Methylalkohol in Büscheln blauvioletter Blättchen, Schmelzp. 185° (korr.).

20,7 mg Subst.: 9,3 mg Porphyrin, 9,3 mg Styphnins.

Ber.	11,4 mg „	9,5	(etwas Verlust an Porph.).

Digitized by Google

Acetonspektrum: Neutral, daneben wenig Typ I.

Mit kleinem Überschuß an Styphninsäure: I. 610,5; II. ...564,0; III. 534,5. Typ I. Intensität: II; III, I.

Mit großem Überschuß: I. 604,6; II. 559,2. Intensität: II; I. Typ II. Dazu Wasser: I. 603,2; II. 558,4.

Pulverspektrum: I. 611,5; II. 565. Intensität: II, I. Typ (II). Braunes Pulver.

24. Aus Methylalkohol in kleinen dunkelvioletten Prismen, die ziemlich schwer löslich sind, Schmelzp. 150° (korr.). Zwei Präparate sahen etwas verschieden aus, waren jedoch bei näherer Prüfung gleich (vgl. beim Flavianat) [27].

27,8 mg Subst.: 15,1 mg Porph., ber. 15,6; 12,3 mg Pikrins, ber. 12,2
18,5 mg „ 10,7 mg „ „ 10,4; 8,4 mg „ „ 8,1
24,2 mg „ 13,7 mg „ „ 13,6; 11,4 mg „ „ 10,6.

Das spektroskopische Verhalten stimmt mit dem des Styphnates überein, jedoch ist die Dissoziation etwas stärker.

Pulverspektrum: I. 608,5; II. 563. Intensität: II, I. Typ (II).

25. Aus Methylalkohol in unansehnlichen Kryställchen, die braune Farbe und grauen Glanz besitzen, Schmelzp. 143°.

19,6 mg Subst.: 12,5 mg Porphyrin, 7,4 mg Pikrolonsäure.
Ber. 13,5 mg „ 6,1 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Weiteres Verhalten vgl. (2)-Pikrolonat.

Pulverspektrum: I. 619; II. ...571; III. 540. Intensität: II, I; III. Typ I.

Das Spektrum wurde nur schwach erhalten, war jedoch deutlich zu messen.

26. Aus Chloroform-Methylalkohol in schönen violetten Blättchen, Schmelzp. 115° (korr.), zeigt Neigung als Öl auszufallen.

20,2 mg Subst.: 10,1 mg Porphyrin, 10,2 mg Pikrolonsäure.
Ber. 10,6 mg „ 9,6 mg „

Aceton: Neutral.

Großer Überschuß an Pikrolonsäure: I. 610,4; II. ...564,6; III. 533,3. Typ I. Intensität: II; I; III.

Pulverspektrum: I. 613; II. ...567. Intensität: II, I. Typ zweifelhaft (I—II). Auch hier war das Spektrum schwierig zu erhalten.

27. Aus Chloroform-Methylalkohol in dunkel purpurroten Kryställchen. Zersetzt sich auf dem Block bei 260°, ohne richtig zu schmelzen. Bei einer Darstellung aus viel siedendem Methylalkohol waren die Krystalle violettgrau mit gelblichem Oberflächenglanz. Nach der Analyse sind beide Präparate gleich zusammengesetzt, das zweite ist jedoch in Aceton und Methylalkohol merklich schwerer löslich, auch in der Hitze, so daß es nicht spektroskopisch untersucht werden konnte,

Digitized by Google

möglicherweise liegt ähnliche Isomerie vor wie bei den beiden Koproporphyrinester-(2)-Styphnaten 80, 81.

1. 18,8 mg Subst.: 8,9 mg Porphyrin, 10,8 mg Flaviansäure.
Ber. 9,1 mg „ 9,7 mg „

2. 3,951 mg Subst.: 7,835 mg CO_2, 1,610 mg H_2O. — 3,315 mg Subst.: 0,273 ccm N (21°, 715 mm).

$C_{36}H_{38}N_4O_4 . C_{10}H_6O_8N_2S$ Ber. C 55,15 H 4,13 N 9,19
Gef. „ 54,58 „ 4,56 „ 8,99.

Pulverspektrum beider Präparate gleich: I. 608; II. 564... Intensität: II, I. Typ (II).

28. Wurde erhalten durch Extraktion eines Präparates mit Methylalkohol, dem Flaviansäure zugesetzt war. Krystallisierte bereits aus der heißen Lösung in prachtvollen violetten Blättchen. Auch dieses Flavianat besitzt keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich unter Aufblähen bei 230°.

18,5 mg Subst.: 7,3 mg Porphyrin, 10,4 mg Flaviansäure.
Ber. 7,2 mg „ 11,3 mg „

Aceton löst erst beim Kochen etwas, wobei das Spektrum ein Gemisch von Neutraltyp und Typ I darstellt. Diese Erscheinung ist bei den sehr schwer löslichen Verbindungen, das sind eine ganze Reihe der Flavinate, oft zu beobachten, Lösung tritt nur so weit ein, als in dissoziiertem Zustand vom Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

Mit etwas Flaviansäure: I. 603; II. 580; III. 558. Intensität: III; I; II. Typ II.

Pulverspektrum: I. 609; II. 563. Intensität: II, I. Typ (II).

29. Aus konzentrierter Acetonlösung in purpurroten glitzernden Rhomboedern, Schmelzp. 183°, nachdem bereits vorher Sintern stattfand.

18,1 mg Subst.: 8,9 mg Porphyrin, 8,2 mg Styphninsäure.
Ber. 9,2 mg „ 8,9 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I (598,5).

Mit Überschuß zunächst Typ I, dann: I. 594,8; II. ...552,0; III. 523,7. Intensität: II; I, III. Mittelding zwischen Typ I und II.

Auf Zusatz von etwas Wasser jetzt erst reiner Typ II: I. 590,7; II. 578,3; III. 548,7. Intensität: III; I, II.

Auch mit viel Wasser bleibt dieses Spektrum erhalten.

Pulverspektrum: I. 607; II. 575; III. 555... Intensität: III, I, II. Typ (II).

30. In schönen, glänzenden, violetten Blättchen, die in Aceton sehr leicht löslich sind. Schmelzpunkt sehr unscharf bei 240°.

3,547 mg Subst.: 7,48 mg CO_2, 1,46 mg H_2O.

$C_{30}H_{30}N_4O_4 . C_6H_3O_7N_3$ Ber. C 58,45 H 4,49
Gef. „ 57,51 „ 4,61.

Digitized by Google

Das gleiche Pikrat wurde aus Aceton–Benzol in kleinen braunvioletten Nädelchen erhalten.

8,4 mg Subst.: 5,2 mg Ester, 4,2 mg Ammoniumpikrat + Salmiak.
Gef. 4,9 mg Porphyrin, 3,0 mg Pikrinsäure.
Ber. 5,8 mg „ 2,6 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I.
Mit Pikrinsäure im Überschuß: I. 598,2; II. ...553,9; III. 527,0.
557,8
Intensität: II, III, I. Typ I.

Erst mit sehr großem Überschuß Typ II: I. 591,5; II. 567,7; III. 549,8. Intensität: III, I, II. Dazu Wasser: I 590,0; III. 548,5.

Pulverspektrum: I. 611; II. ...562; III. 536. Intensität: II, III, I. Typ (I).

31. Um alles Porphyrin in Lösung zu bringen war ziemlich viel Aceton nötig, beim Einengen in feinen hochroten Nadeln, Schmelzpunkt 118°.

19,9 mg Subst.: 9,5 mg Porphyrinester, 12,1 mg Ammoniumpikrolonat + Salmiak.
Gef. 9,0 mg Porphyrin, 9,6 mg Pikrolonsäure.
Ber. 9,8 mg „ 10,1 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I gerade zu erkennen.

Mit Überschuß: I. 600,0; II. ...554,8; III. 537,7. Intensität: II; I, III. Typ I, auch mit viel Wasser keine Änderung.

Pulverspektrum: I. 604; II. 579; III. 560. Intensität: III, I, II. Typ (I).

32. In Aceton fast unlöslich, daher durch Extraktion an der Hülse mittels einer Flaviansäurelösung gewonnen in feinen, purpurroten Prismen, Schmelzp. 275°, ab 250° Verfärbung.

19,8 mg Subst.: 9,7 mg Porphyrin, 9,7 mg Flaviansäure.
Ber. 8,9 mg „ 10,9 mg „

Durch Kochen mit Aceton wird etwas mit Neutralspektrum in Lösung gebracht. Mit Überschuß wird dann Typ II erhalten 592,5; 550,0.

Pulverspektrum: I. 595; II. 573; III. 554 ... Intensität: III, I; II. Typ (II).

33. Deuteroporphyrin-ester löst sich spielend in methylalkoholischer Styphninsäure. Nach mehrtägigem Stehen im offenen Reagensglas rechteckige violette Blättchen, Neigung zum ölig Ausfallen. Schmelzp. 127° (korr.).

20,3 mg Subst.: 14,0 mg Porphyrin, 7,0 mg Styphninsäure.
Ber. 13,8 mg „ 6,3 mg „

Acetonspektrum: Neutral, etwas Typ I daneben (598,2).

Erst mit großem Überschuß an Styphninsäure geht Typ I über Zwischenstadien I. 594,0; II. 571,1; III. 551,5; IV. 525,8; Intensität:

Digitized by Google

III; I, II, IV, in Typ II über; der mit etwas Wasser noch stärker ausgeprägt erscheint: I. 590,9; II. 568,4; III. 549,1; IV. 525,0; Intensität: III; I, II; IV.

Mit viel Wasser wandert der Hauptstreifen wieder etwas nach Rot: III. 551.

Pulverspektrum: I. 605; II. ... 663; III. 534. Intensität: II, I, III.

Typ (I). Besonders schwer zu erzielen, schwach, aber doch deutlich.

34. Aus Methylalkohol in dichten violetten Krystallbüscheln. Schmelzp. 188°, nachdem ab 155° Sintern zu beobachten war.

17,3 mg Subst.: 9,5 mg Porphyrin, 7,0 mg Styphninsäure.
Ber. 9,1 mg „ 8,2 mg „ .

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I.

Pulverspektrum: I. 598; II. 576; III. 554 .... Intensität: III, I, II. Typ (II).

35. Auch hier besteht Neigung ölig auszufallen. Aus Methylalkohol in schräg abgeschnittenen dunkelroten Blättchen, Schmelzp. 148° (korr.), die in Aceton wesentlich leichter löslich sind als in Methylalkohol.

15,1 mg Subst.: 11,1 mg Porphyrin, 5,7 mg Pikrinsäure.
Ber. 10,6 mg „ 4,5 mg „ .

Acetonspektrum: Neutral.

Auf Zusatz von Pikrinsäure und von Wasser die gleichen Erscheinungen wie beim Styphnat.

Pulverspektrum: I. 606; II. ... 665; III. 532. Intensität: II, I, III. Typ (I).

Ebenso schwer herzustellen wie beim Styphnat.

36. Aus Methylalkohol in schmalen dunkelviolett glänzenden Prismen, Schmelzp. 212° (korr.).

5,116 mg Subst.: 11,775 mg CO_2, 2,371 mg H_2O.

$C_{32}H_{36}O_4N_4 . C_{10}H_8O_8N_4$ Ber. C 62,67 H 5,51
Gef. „ 62,77 „ 5,18.

Acetonspektrum: Neutral.

Mit großem Überschuß an Pikrolonsäure: I. 599,2; II. ... 554,7; III. 527,5. Intensität: II; III, I. Typ I zwischen I und II.

Mit Wasser: Neutral.

Pulverspektrum: I. 602; II. $\underbrace{\ldots 565}_{572}$; III. 537; Intensität: II, I, III. Typ (I).

37. Bei einer andern Darstellung wurde ein zweites Pikrolonat erhalten, das in dichten Büscheln braunroter Nadeln krystallisierte, Schmelzp. 141° (korr.).

20,0 mg Subst.: 9,1 mg Porphyrin, 10,7 mg Pikrolonsäure.
Ber. 10,1 mg „ 9,9 mg „ .

Digitized by Google

Acetonspektrum: Neutral.

Pulverspektrum: I. 640; II. ... 562; III. 531. Intensität: II, I; III. Typ I.

Die beiden Pulverspektren weichen deutlich voneinander ab, gehören aber doch dem gleichen Typ an.

38. Aus viel Methylalkohol in leuchtend roten feinen Kryställchen. Ziemlich schwer löslich, Schmelzp. 204° (korr.).

23,6 mg Subst.: 8,9 mg Porphyrin, 15,5 mg Flaviansäure.
Ber. 8,6 mg „ 15,0 mg „ .

19,5 mg Subst.: 7,4 mg Porphyrin, 13,3 mg Flaviansäure.
Ber. 7,1 mg „ 12,4 mg „ .

Acetonspektrum: I. 592,7; II. 570,7; III. 549,7. Intensität: III; I; II. Typ II.

Mit Flaviansäureüberschuß und wenig Wasser: I. 591,7; II. 549,2.

Auf Zusatz von mehr Wasser: I. 601,2; II. 556,0. Typ I.

Pulverspektrum: I. 596; II. 575; III. 555 .... Intensität: III, I; II. Typ (II). Leicht zu erhalten.

39. Aus konz. Acetonlösung in äußerst feinen braunen Kryställchen. Das Pikrolonat hat selbst auf dem Block keinen Schmelzpunkt, es zersetzt sich bei 180°.

12,0 mg Subst.: 6,2 mg Tetramethylhämatoporph., 7,5 mg Ammon.-Pikrolonat + Salmiak.

Gef. 5,7 mg Porphyrin, 6,1 mg Pikrolonsäure (etwas Porph. im Filtrat).
Ber. 6,4 mg „ 5,6 mg „ .

Acetonspektrum: Neutral, Typ I noch gerade wahrnehmbar.

Mit Überschuß: I. 603,1; II. ... 557,6; III. 529,4; Intensität: II; I, III.

Typ I. Mit Wasser keine Änderung.

Pulverspektrum: I. 606; II. ... 560; III. 533. Intensität: II; I; II. Typ (I).

40. Beim Zusammengießen einer Acetonlösung von Hämatoporphyrin mit einer Flaviansäurelösung, fällt alsbald ein Flavianat in braunroten Nädelchen aus. Beim Absaugen verschmiert die Substanz regelmäßig, wird jedoch bald wieder fest beim Auswaschen und ist dann pulverisierbar.

Dieses merkwürdige Verhalten dürfte so zu erklären sein, daß ein zuerst gebildetes Flavianat durch die Luftfeuchtigkeit zerfällt zu einem niederen Flavianat, da beim Stehen der ausgefallenen Substanz an der Luft, ebenso auf Zusatz von etwas Wasser auch Verschmieren und teilweises in Lösunggehen zu beobachten ist.

Kein Schmelzpunkt, ab 200° Verfärbung und Zersetzung auf dem Block.

Digitized by Google

14,9 mg Subst.: 6,5 mg Porphyrin, 7,9 mg Flaviansäure.
Ber. 7,2 mg „ 7,7 mg „ .

Aceton löst beim Kochen nur etwas Flaviansäure heraus.
Pulverspektrum: I. 597; II. 554. Intensität: II, I. Typ (II).

41. Krystallisiert fast quantitativ aus heißem Methylalkohol in rotstichig violetten Rhomben, Schmelzp. 171° (korr.).

3,630 mg Subst.: 7,020 mg CO_2, 1,565 mg H_2O.

$C_{38}H_{44}O_6N_4 \cdot 2C_6H_3O_8N_3$ Ber. C 52,53 H 4,41
Gef. „ 52,72 „ 4,83.

13,7 mg Subst.: 8,0 mg Porphyrin, 6,3 mg Styphninsäure.
Ber. 7,8 mg „ 5,9 mg „ .

Die Löslichkeit in Aceton ist mäßig.
Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I (602,6).
Durch großen Überschuß an Styphninsäure wurde folgendes Spektrum erhalten: I. 597,8; II. 554,1, das eine Mittelstellung zwischen Typ I und Typ II einnimmt, mit Wasser fand starke Annäherung an Typ II statt, I. 593,8; II. 553,6.
Pulverspektrum: I. 600; II. 577; III. 557 .... Intensität: III, I; II. Typ (II).

42. Die geringe Löslichkeit entspricht der des Styphnates, violette rhombenförmige Prismen, Schmelzp. 155° (korr.).

27,2 mg Subst.: 12,2 mg Porphyrin, 11,3 mg Pikrinsäure.
Ber. 15,7 mg „ 11,2 mg „ .

(Etwas Verlust an Porphyrin bei der Analyse.)
Acetonspektrum: Neutral, wenig Typ I daneben.
Überschuß an Pikrinsäure: I. 594,7; II. 572,1; III. 551,4. Typ II.
Intensität: III; I, II.
Mit Wasser keine weitere Änderung.
Pulverspektrum: Wie beim Styphnat.

Das (*I*)-*Prikrolonat des Tetramethylhämatoporphyrins* existiert in zwei Formen, 43 und 44.

43. Prachtvolle rote Nadeln wurden nach längerem Stehen einer Lösung in Aceton-Methylalkohol erhalten.
Schmelzp. 132°.

14,6 mg Subst.: 9,7 mg Porphyrin, 4,8 mg Pikrolonsäure.
Ber. 10,4 mg „ 4,2 mg „ .
14,5 mg Subst.: 8,8 mg „ 4,5 mg „ .
Ber. 10,4 mg „ 4,1 mg „ .

Acetonspektrum: Neutral.
Mit Überschuß an Pikrolonsäure: I. 602,2; II.... 557,5; III. 530,1. Typ I. Intensität: II; III, I.
Auf Wasserzusatz: Neutralspektrum.

Digitized by Google

44. Glänzende violette Blättchen aus Chloroform-Methylalkohol. Schmelzp. 110° (korr.). Bei einer weiteren Darstellung wurden wieder diese Blättchen erhalten, daneben eine minimale Menge der roten Nadeln.

16,7 mg Subst.: 10,1 mg Porphyrin, 4,7 mg Pikrolonsäure.
Ber. 11,9 mg „ 4,8 mg „ .
15,9 mg Subst.: 12,0 mg „ 2,9 mg „ .
Ber. 11,3 mg „ 4,6 mg „ .

(Bei der Analyse schmilzt das Tetramethylhämatoporphyrin im heißen verdünnten Ammoniak, einige Male gelang es nicht, das Porphyrin quantitativ aus dem Reagenzglas zu spülen, daher die etwas größeren Analysenfehler, an der Zusammensetzung besteht jedoch kein Zweifel.)

Acetonspektrum: Wie Form 1.

Beide Formen geben gleiche Pulverspektren: I. 610; II. ... 570; III. 536.

Intensität: II, III, I. Es gelang nur ziemlich schwaches Pulverspektrum zu erhalten, Streifen II ist sehr breit und unsymmetrisch, Typ (I).

Bei einer Darstellung aus Methylalkohol-Wasser entstand auch die Blättchenform, Schmelzp. 111° (korr.).

12,5 mg Subst.: 8,3 mg Porphyrin, 4,3 mg Pikrolonsäure.
Ber. 8,9 mg „ 3,6 mg „ .

45. Aus konz. methylalkoholischer Lösung in leuchtend hellroten Kryställchen, Schmelzp. 183° (korr.).

17,7 mg Subst.: 7,1 mg Porphyrin, 10,0 mg Flaviansäure.
Ber. 7,3 mg „ 10,4 mg „ .

Acetonspektrum: Typ II. I. 595,3; II. 571,4; III. 551,9. Intensität: III; I, II.

Auf Wasserzusatz über eine schwache Andeutung von Typ I (602,5; 558): Neutralspektrum.

Pulverspektrum: I. 598; II. 577; III. 557 .... Intensität: III, I; II. Typ (II).

46. Um alles Porphyrin in Lösung zu bringen, war viel Aceton nötig, beim starken Einengen krystallisierte dann sehr wenig eines Styphnates in sehr feinen braunen Nädelchen, aus der Mutterlauge davon wurde dann mit Benzol eine Krystallisation in feinen braunvioletten Nadeln erzielt. Schmelzp. 295° (Block, korr.).

10,6 mg Subst.: 9,0 mg Ester, 4,8 mg Ammoniumstyphnat + Salmiak.
Gef. 8,3 mg Porphyrin, 3,0 mg Styphninsäure.
Ber. 7,7 mg „ 2,8 mg „ .

Acetonspektrum: Neutral.

Mit Überschuß an Styphninsäure: I. 601,4; II. $\underbrace{\ldots 556{,}3}_{561{,}5}$; III. 528,9. Intensität: II, III, I. Typ I.

Digitized by Google

Mit großem Überschuß: I. 593,8; II. 570,6; III. 551,6; IV. 525,1; Intensität: III, I; II, IV. Typ II.

Dazu etwas Wasser: I. 592,5; II. 569,5; III. 525,1.

Pulverspektrum: I. 605; II. ... 564; III. 537. Intensität: II, III, I. Typ (I). (570)

47. Bereits aus heißem Aceton in leuchtend rotvioletten Kriställchen, Schmelzp. 251° (korr.).

19,1 mg Subst.: 11,6 mg Ester, 8,7 mg Ammoniumpikrat + Ammoniumchlorid.

(Estermethode) = 10,7 mg Porphyrin, 6,5 mg Pikrinsäure.
Ber. 11,2 mg „ 7,9 mg „ .

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I (601,5).

Mit überschüssiger Pikrinsäure: I. 594,6; II. 572,4; III. 551,4 IV. 524,6. Typ II. Intensität: III; I, II, IV.

Mit Wasser versetzt: I. 593,1; II. 570,5; III. 549,5.

Auch mit sehr viel Wasser bleibt dieses Spektrum erhalten, wenn genügend Pikrinsäure vorhanden ist.

Pulverspektrum: I. 595; II. 576; III. 555. Intensität: III; I, II. Typ (II).

48. Aus viel Aceton in orangerot glänzenden Nädelchen, Schmelzpunkt 256° (korr.).

3,600 mg Subst.: 7,515 mg CO_2, 1,725 mg H_2O. — 4,380 mg Subst.: 0,552 ccm N (20°, 715 mm).

$C_{36}H_{38}O_8N_4 . 2C_{10}H_8O_5N_4$ Ber. C 56,84 H 4,60 N 14,21
Gef. „ 56,93 „ 5,39 „ 13,82.

Acetonspektrum: Neutral.

Mit Überschuß an Pikrolonsäure: I. 600,2; II. 556,7; III. 528,1. Typ I. Intensität: II; I, III.

Dazu Wasser: I. 597; II. 553,5. Annäherung an Typ II.

Pulverspektrum: I. 606; II. 580; III. 561. Intensität: III; I, II. Typ (I).

49. Aus sehr viel Aceton in leuchtend roten Nadeln, Schmelzpunkt 310° unscharf.

16,0 mg Subst.: 8,0 mg Porphyrin, 8,8 mg Flaviansäure.
Ber. 8,1 mg „ 7,9 mg „ .

Acetonspektrum: I. 594,2; II. 570,6; III. 551,3; IV. 524,4. Typ II. Intensität: III; I, II, IV.

Mit etwas Wasser: I. 602,2; II. 556,5; Typ I.
„ mehr „ : Neutral.

Mit Überschuß an Flaviansäure und Wasser: I. 592,2; II. 571,5; III. 449,3. Typ II noch ausgeprägter.

Sehr viel Wasser ändert nach Typ I hin.

Pulverspektrum: I. 597; II. 576. Intensität: III, I; II. Typ (II).

Digitized by Google

(2)-Styphnate des Koproporphyrin I-Esters. **50, 51.**

Beim Koproporphyrin-methylester ist ein ganz besonderes Verhalten gegenüber Styphninsäure zu beobachten.

Zunächst wurde hier zum erstenmal einwandfrei die Existenz zweier Styphnate der gleichen Zusammensetzung beobachtet. Einmal gelang es auch aus Methylalkohol ein weiteres Styphnat mit drei Styphninsäure zu fassen. Mehrere Male wurden derbe rot durchscheinende Prismen erhalten, die sich bei der näheren Untersuchung als Styphninsäure erwiesen, die mit sehr wenig Koproporphyrin-ester gefärbt war. In allen anderen Fällen der Abscheidung überschüssiger Styphninsäure, Pikrinsäure usw. war dieselbe gelb und völlig rein.

50. Aus Methylalkohol violette Prismen, stark glänzend, manchmal sehr derb krystallisiert. Schmelzp. 143° (korr.) die gepulverte Substanz schmilzt tiefer, bei 135—137°; in anderen Fällen war Pulverisieren ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt.

17,5 mg Subst.: 10,4 mg Porph., ber. 10,3; 7,1 mg Styphnins., ber. 7,2.
31,6 mg „ : 18,2 mg „ „ „ 18,7; 12,8 mg „ „ „ 12,9.
20,0 mg „ : 11,3 mg „ „ „ 11,8; 8,7 mg „ „ „ 8,2.
15,4 mg „ : 8,7 mg „ „ „ 9,1; 6,7 mg „ „ „ 6,3.

Vier verschiedene Präparate.

51. Hochrote Nadeln, Schmelzp. 154° (korr.), das Gemisch mit Form 1 schmilzt bei 136°. Beide Formen wurden öfters nebeneinander beobachtet, sie lassen sich gegenseitig ineinander umwandeln, man hat es allerdings nicht in der Hand, die eine oder die andere Form zu erzielen.

21,0 mg Subst.: 11,8 mg Porphyrin, ber. 12,4; 8,9 mg Styphninsäure, ber. 8,6.

5,255 mg Subst.: 10,005 mg CO_2, 2,110 mg H_2O.

$C_{40}H_{46}N_4O_8 . 2C_6H_3O_8N_3$ Ber. C 51,99 H 4,37
Gef. „ 51,92 „ 4,49.

Zwei verschiedene Präparate.

Beide Styphnate verhalten sich spektroskopisch völlig übereinstimmend.

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I (602,5).

Mit etwas Styphninsäure: I. 602,2; II. $\underbrace{\ldots 557{,}0}_{561}$; III. 531,0. Intensität: II; I, III. Typ I.

Mit sehr viel Styphninsäure: I. 594,4; II. 571,1; III. 552,6; IV. 526,1.

Intensität: III; I, II, IV. Typ II.

Auf Zusatz von etwas Wasser findet noch eine kleine Verschiebung nach Violett statt: I. 592,6; II. 571,6; III. 550,4.

Pulverspektra: I. 600; II. 578; III. 557.... Intensität: III, I; II. Typ (II).

Digitized by Google

(3)-Styphnat.

Büschel kleiner rotvioletter Kryställchen, Schmelzp. 138° (korr.).

4,469 mg Subst.: 7,970 mg CO_2, 1,695 mg H_2O. — 2,916 mg Subst.: 0,325 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{40}H_{46}O_8N_4 . 3C_6H_3O_8N_3$	Ber.	C 48,16	H 3,83	N 12,60
	Gef.	„ 48,64	„ 4,24	„ 12,37.

Das Präparat ging leider in Verlust, so daß es nicht weiter untersucht werden konnte, bei wiederholten Darstellungsversuchen wurden nur die beiden (2)-Styphnate erhalten.

52. Aus Methylalkohol in prächtigen, violetten, rhombischen Prismen, Schmelzp. 146° (korr.).

4,380 mg Subst.: 8,525 mg CO_2, 1,845 mg H_2O. — 2,892 mg Subst.: 0,313 ccm N (21°, 722 mm).

$C_{40}H_{46}O_8N_4 . 2C_6H_3O_7N_3$	Ber.	C 53,41	H 4,49	N 11,99
	Gef.	„ 53,08	„ 4,71	„ 11,94.

Spektroskopisch besteht Übereinstimmung mit den (2)-Styphnaten, nur ist die Dissoziation etwas stärker.

Pulverspektrum: I. 600; II. 579; III. 558. Intensität: III, I; II. Typ (II).

53. Aus Chloroform–Methylalkohol in purpurroten Nadeln vom Schmelzp. 245° (korr.).

4,461 mg Subst.: 9,525 mg CO_2, 2,125 mg H_2O. — 4,213 mg Subst.: 0,512 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{40}H_{46}O_8N_4 . 2C_{10}H_6O_5N_4$	Ber.	C 58,14	H 5,05	N 13,57
	Gef.	„ 58,27	„ 5,33	„ 13,57.

In Aceton schwer löslich.

Spektrum: Neutral.

Mit Überschuß an Pikrolonsäure: I. 602,3; II. ... 557,7; III. 529,1. Typ I. Intensität: II; III, I.

Mit Wasser Umschlag nach Neutral.

Pulverspektrum: I. 606; II. 579; III. 562. Intensität: III, I, II. Typ (I).

54. Aus konzentriert methylalkoholischer Lösung mit etwas Wasser in glänzenden dunkelvioletten Prismen, Schmelzp. 225° (korr.).

4,019 mg Subst.: 7,955 mg CO_2, 1,785 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 0,240 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{40}H_{46}O_8N_4 . 2C_{10}H_6O_8N_2S$	Ber.	C 53,80	H 4,37	N 8,37
	Gef.	„ 53,98	„ 4,97	„ 8,06.

In Aceton schwer löslich.

Spektrum: I. 594,1; II. 570,7; III. 551,2; IV. 524,9. Typ II. Intensität: III; I, II, IV.

Mit Wasser erscheint zunächst Typ I, dann Neutralspektrum.

Digitized by Google

Mit Überschuß und Wasser wird Typ I erhalten: I. 602; II. 553,5. Pulverspektrum: I. 598; II. 577; III. 557. Intensität: III, I, II. Typ (II).

Verhalten des Uroporphyrins und des Isouroporphyrins.

Uroporphyrin ist in Aceton auch siedend absolut unlöslich, auf Zusatz von Pikrinsäure, Styphninsäure, Pikrolonsäure geht etwas in Lösung, gerade so viel, daß man das Spektrum erkennen kann.

Typ I. I. 602,7; II. 570,5; III. 558,5; IV. 530,4. Intensität: III; I, II, IV.

Iso-uroporphyrin verhält sich gleich, es geht jedoch reichlicher in Lösung, mit gleichem Spektrum, im Falle der Pikrolonsäure ist das Spektrum bemerkenswerterweise ein Gemisch zwischen Typ I und Neutralspektrum.

Ganz anders ist das Verhalten beider Porphyrine gegenüber der Flaviansäure, beide gehen sehr leicht in Lösung, eine Abscheidung der Flavianate findet erst beim Eindampfen zur Trockne statt.

Auch mit Wasserzusatz konnten keine Krystalle erzielt werden, ebensowenig aus Aceton–Benzol, hier findet Abscheidung der Flavianate amorph statt.

Uroporphyrin-ester. Es gelang nicht Styphnat, Pikrat und Pikrolonat zu gewinnen. Versetzt man eine Chloroformlösung des Esters mit methylalkoholischer Lösung des Reagenzes, so beobachtet man saures Spektrum, daneben jedoch selbst mit großem Überschuß noch Neutralspektrum. Es krystallisiert dann Uroporphyrin-ester aus.

55. Mit Flaviansäure gelingt es ohne weiteres aus konzentriert methylalkoholischer Lösung das Flavianat zu erhalten, das in purpurroten bläulich spiegelnden Blättchen vom Schmelzp. 176° (korr.) erscheint.

29,9 mg Subst.: 17,1 mg Porphyrin, 14,2 mg Flaviansäure.
Ber. 16,6 mg „ 13,3 mg „ .

Acetonspektrum: I. 597,9; II. ... 555,0; III. 530,0. Typ II. Andeutung von Neutralspektrum. Intensität: II; I, III.

Mit Überschuß von Flaviansäure: I. 597,3; II. 575,3; III. 554,2. Intensität: III; I, II. Typ II.

Wenig Wasser verursacht keine Änderung, viel Wasser erzeugt Neutralspektrum. Von Typ I fehlt jede Andeutung.

Pulverspektrum: I. 599; II. 577; III. 555 .... Intensität: III, I, II; Typ (II).

56. Aus Chloroform–Methylalkohol beim Einengen in purpurroten glänzenden Stäbchen, Schmelzp. 232° (korrr.).

Bei einer weiteren Darstellung wurden gleichgefärbte schmale Lanzetten erhalten, ein drittes Mal Stäbchen, daneben gleich viel breite lanzettliche Blättchen. Die Oberflächenfarben der drei Präparate

Digitized by Google

waren völlig gleich, auch nach Analyse und Schmelzpunkt bestanden keine Verschiedenheiten, ebensowenig im Pulverspektrum. Ein viertes Präparat bildete nur breite Lanzetten, die jedoch dunkelviolett gefärbt waren, im Schmelzpunkt und nach der analytischen Zusammensetzung jedoch nicht abwichen.

1. 14,9 mg Subst.: 12,4 mg Porphyrin, 3,0 mg Styphninsäure,
   Ber.: 11,4 mg „ 3,5 mg „
2. 15,6 mg Subst.: 12,2 mg „ 3,7 mg „
   Ber.: 11,9 mg „ 3,7 mg „
3. 18,7 mg Subst.: 14,4 mg „ 4,8 mg „
   Ber.: 14,2 mg „ 4,5 mg „
4. 4,445 mg Subst.: 8,775 mg CO_2, 1,885 mg H_2O.

   $C_{68}H_{84}O_{16}N_4 . C_6H_3O_8N_3$ Ber. C 54,58 H 4,84
   Gef. „ 53,84 „ 4,74.

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I gerade wahrnehmbar (602,2).

Mit ziemlich viel Styphninsäure wird erst Typ I erhalten:
I. 602,4; II. ... 558,3; III. 530,1; Intensität: II; I, III.

Mit sehr viel Styphninsäure tritt noch weitere Violettverschiebung ein, die auch durch Wasserzusatz nicht mehr verstärkt wird.
I. 600,2; II. 556,0. Es liegt immer noch Typ I rein vor.

Pulverspektrum: I. 609; II. $\underbrace{\ldots 566}_{571}$; III. 585. Intensität: II, I, III. Typ (I). Alle 4 Präparate waren identisch.

57. Beim Einengen der verdünnten Chloroform–Methylalkohollösung erfolgte bereits Krystallisation in blauvioletten Lanzetten. Schmelzp. 240° (korr.).

15,8 mg Subst.: 11,8 mg Porphyrin, 3,5 mg Pikrinsäure,
Ber. 12,2 mg „ 3,6 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Mit Überschuß an Pikrinsäure: I. 603,5; II. $\underbrace{\ldots 559,2}_{562,4}$; III. 530,5. Intensität: II; I, III. Typ I.

Sehr großer Überschuß: I. 598,0; II. 574,1; III. 553,8. Intensität: III; I, II. Typ II.

Pulverspektrum: wie beim Styphnat.

Mit Pikrolonsäure konnte keine Verbindung erhalten werden, in der Lösung war jedoch saures Spektrum neben Neutralspektrum zu erkennen.

58. Aus Chloroform–Methylalkohol beim Einengen in dichten Büscheln langer schmaler, rotvioletter Blättchen, Schmelzp. 215° (korr.).

26,0 mg Subst.: 14,0 mg Porphyrin, 11,6 mg Flaviansäure,
Ber. 14,4 mg „ 11,6 mg „

Digitized by Google

Acetonspektrum: I. 597,7; II. 575,7; III. 552,0; IV. 526,4. Intensität: III; I; II, I.

Steht zwischen Typ I und Typ II.

Mit etwas Wasser: I. 600; III. 556, daneben bereits Neutralspektrum. Mit Überschuß an Flaviansäure und etwas Wasser noch geringe Verschiebung nach Violett, mit mehr Wasser über Typ I nach Neutral.

Pulverspektrum: I. 599; II. 577; III. 555 . . .

Intensität: III, I, II. Typ (II). Spektrum sehr deutlich.

59. Aus Chloroform–Methylalkohol in violettschwarzen Nädelchen, Schmelzp. 177° (korr.).

17,7 mg Subst.: 13,0 mg Porphyrin, 4,4 mg Pikrinsäure,
Ber. 13,3 mg „ 4,4 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Erst mit sehr großem Überschuß an Pikrinsäure wird Typ I erhalten.

I. 605,8; II. . . . 561,7; III. 533,2. Intensität: II; III, I.

Keine Andeutung, daß Typ II existiert.

Mit wenig Wasser wird bereits wieder Neutralspektrum zurückgebildet.

Pulverspektrum: I. 628; II. 577; III. 541; IV. 504. Intensität: II, III, I, IV.

Schwach, aber deutlich; Pulver braun. Typ: Neutral.

Bestätigung mit dem Taschenspektroskop.

60. Aus Chloroform–Methylalkohol in kleinen braunroten Kryställchen. Schmelzp. 265°, sehr unscharf.

21,2 mg Subst.: 10,4 mg Porphyrin, 11,0 mg Flaviansäure,
Ber. 11,1 mg „ 10,1 mg „

Acetonspektrum: Neutral, fast unlöslich, nur durch Kochen etwas n Lösung zu bringen.

Mit Überschuß: I. 598,5; II. 576,6; III. 554,5. Intensität: III; I; II. Typ II. Mit wenig Wasser Neutralspektrum über Andeutung von Typ I.

Pulverspektrum: I. 603; II. 578; III. 561; (IV. 531). Intensität: III, I, II; IV. Typ (II).

61. Aus Aceton mit etwas Wasser in großen, glänzenden violetten Prismen, deren längere Kante oft geschweift ist. Schmelzp. 163° (korr.).

10,9 mg Subst.: 5,4 mg Porphyrin-Ester, 7,8 mg Ammoniumstyphnat + Salmiak.

Gef. 5,3 mg Porphyrin, 5,9 mg Styphninsäure,
Ber. 5,5 mg „ 5,4 mg „

Acetonspektrum: I. 609,0; II. . . . 565,0; III. 535,2. Intensität: II, III; I. Typ I.

Digitized by Google

Mit Styphninsäure im Überschuß: I. 604,1; II. 560,0; III. 532,1. Intensität: II; I, II. Typ II.

Auf Wasserzusatz wandert der Hauptstreifen noch nach 559.

Pulverspektrum: I. 605; II. 564. Intensität: II; I. Typ (II).

62. Auf gleiche Weise wie das Styphnat in violetten Stäbchen, Schmelzp. 156° (korr.).

19,0 mg Subst.: 9,5 mg Porphyrin-Ester, 11,7 mg Ammoniumpikrat + Salmiak.

Gef. 9,2 mg Porphyrin, 9,0 mg Pikrinsäure,
Ber. 9,9 mg „ 9,1 mg „

Acetonspektrum: I. 609,2; II. . . . 567,3; III. 536,4; IV. 500,2. Intensität: II, III; IV, I. Typ I.

Mit Pikrinsäureüberschuß: I. 604,1; II. 560,2. Intensität: II; I. Typ II.

Auf Wasserzusatz: I. 603,0; II. 569,1.

Pulverspektrum: I. 605; II. 563. Intensität: II; I. Typ (II).

63. Auf Wasserzusatz wurde aus der Acetonlösung nur ein öliges Produkt erhalten, aus Acetol-Benzol beim Einengen in feinen graubraunen Nädelchen, Schmelzp. 212° (korr.).

16,7 mg Subst.: 8,3 mg Porphyrin-Ester, 11,6 mg Ammoniumpikrolonat + Salmiak.

Gef. 8,1 mg Porphyrin, 9,3 mg Pikrolonsäure,
Ber. 8,1 mg „ 8,4 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I.

Mit Überschuß an Pikrolonsäure: I. 607,8; II. 564,3; III. 532,2. Intensität: II; I, III. Typ I.

Mit großem Überschuß findet Annäherung an Typ II, ohne daß derselbe erreicht wird: I. 606,0; II. 563,1; Intensität: II; I.

Wasserzusatz bringt keine Änderung mehr hervor.

Pulverspektrum: I. 612; II. $\underbrace{\ldots 570}_{575}$; III. 537. Intensität: II; I, III. Typ (I).

64. Aus Aceton in glitzernden violettroten Stäbchen, Schmelzpunkt 285° (korr.).

12,4 mg Subst.: 5,4 mg Porphyrin-Ester, 8,7 mg Ammoniumflavianat + Salmiak.

Gef. 5,2 mg Porphyrin, 7,2 mg Flaviansäure,
Ber. 4,3 mg „ 8,1 mg „

Auch ein zweites Präparat gab keine sehr guten Werte, die jedoch auch besser auf eine Zusammensetzung 1 : 3 als 1 : 2 passen.

17,7 mg Subst.: 7,3 mg Ester, 11,7 mg Ammoniumflavianat + Salmiak.

Digitized by Google

Gef. 7,1 mg Porphyrin, 9,7 mg Flaviansäure,
Ber. 6,1 mg „ 11,6 mg „

Aceton schwer löslich, Spektrum: I. 603,4; II. 561,1; III. 532,6. Intensität: II; III, I. Typ II.

Mit etwas Flaviansäure: I. 601,3; II. 559,2; Intensität: II; I.

Mit Wasser wandert der Hauptstreifen nach 558,5.

Pulverspektrum: I. 605; II. 562. Intensität: II; I. Typ (II).

65. Aus Methylalkohol in dichten Büscheln violetter Krystalle, Schmelzp. 210° (korr.). Zeigt große Neigung ölig auszufallen.

18,0 mg Subst.: 8,8 mg Porphyrin, 8,2 mg Styphninsäure.
Ber. 9,2 mg „ 8,8 mg „

Acetonspektrum wie beim Pikrat.

Pulverspektrum: I. 608; II. 565; Intensität: II; I. Typ (II).

66. Aus Methylalkohol in prachtvoll glänzenden blauvioletten Prismen, Schmelzp. 135°, unscharf.

12,4 mg Subst.: 12,1 mg Porphyrin, 11,3 mg Pikrinsäure.
Ber. 12,8 mg „ 11,6 mg „

Acetonspektrum: Typ I ganz rein. I. 610,1; II.... 569,8; III. 534,6; IV. 499,6. Intensität: II, III; IV, I. II und III sind besonders intensiv und breit, I ist besonders schwach.

Mit etwas Wasser erfolgt Übergang zum Neutralspektrum.

Mit Überschuß an Pikrinsäure: Typ II. I. 602,1; II. ... 559,4. Intensität: II; I.

Auch mit sehr viel Wasser bleibt Typ II rein erhalten.

Pulverspektrum: I. 607; II. 564; Intensität: II; I. Typ (II). II symmetrisch und sehr intensiv.

Das Pikrolonat des Phylloporphyrinesters wurde nur in öliger Beschaffenheit erhalten.

67. Aus Methylalkohol in dunkel rotvioletten Nädelchen, Schmelzpunkt 230°, unscharf. Die Löslichkeit ist nur mäßig.

26,5 mg Subst.: 10,6 mg Porphyrin, 16,3 mg Flaviansäure.
Ber. 9,3 mg „ 17,2 mg „

Acetonspektrum: I. 601,6; II. 582,5; III. 559,4. Intensität: III, I, II. III ist außerordentlich intensiv. Typ II.

Erst auf Zusatz einiger Tropfen Wasser geht das Spektrum in Typ I über: I. 608,1; II. ... 565,2; III. 534,3; IV. 501,5. Intensität: I, II; III, IV.

Mit einem Überschuß an Styphninsäure und etwas Wasser wird Typ II noch etwas nach Violett verschoben: I. 599,5; III. 557,8.

Pulverspektrum: I. 603; II. 563,5; Intensität: II; I. Typ (II).

68. Aus Aceton auf Zusatz von wenig Wasser in schönen dunkel violettroten Nadeln, Schmelzp. 206° (korr.).

Digitized by Google

17,1 mg Subst.: 11,4 mg Porphyrinester, 8,1 mg Ammoniumstyphnat + Salmiak.

Gef. 11,1 mg Porphyrin, 5,0 mg Styphninsäure,
Ber. 11,4 mg „ 5,7 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I (599,5).

Mit wenig Styphninsäure: 599,8; II. ... 556,2; III. 528,1. Intensität: II; I, III. Typ I.

Mit großem Überschuß: I. 593,0; II. 570,6; III. 551,0; IV. 523,0. Intensität: III; I, II, IV. Typ II.

Dazu Wasser: I. 591,5; II. 549,0. Intensität: II; I.

Pulverspektrum: I. 604; II. ... 560; III. 534. Intensität: II, I, III. (Typ (I).

69. Ebenso wie das Styphnat erhalten in rotvioletten kleinen Prismen, Schmelzp. 152° (korr.).

13,9 mg Subst.: 6,7 mg Porphyrinester, 8,0 mg Ammoniumpikrat + Salmiak.

Gef. 6,5 mg Porphyrin, 6,1 mg Pikrinsäure,
Ber. 7,2 mg „ 6,7 mg „

Die Spektralerscheinungen sind in Aceton wie beim Styphnat.

Pulverspektrum: I. 598; II. 555; Intensität: II, I. Typ (II).

70. Aus Aceton in orangestichig roten Nädelchen, von mäßiger Löslichkeit, Schmelzp. 154° (korr.).

24,0 mg Subst.: 10,9 mg Porphyrinester, 14,1 mg Ammoniumpikrolonat + Salmiak.

Gef. 10,6 mg Porphyrin, 11,4 mg Pikrolonsäure,
Ber. 11,6 mg „ 12,4 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben etwas Typ I.

Mit Überschuß an Pikrolonsäure: Typ I sehr schön ausgeprägt. I. 599,8; II. ... 555,9; III. 538,6; Intensität: II; I, III.

II. hat Feinstruktur, III. in der Mitte ein Minimum.

Mit viel Wasser wird dann noch weitere Violettverschiebung und Annäherung an Typ II erreicht: I. 596,5; II. 553,5; III. 526,4.

Pulverspektrum: I. 603; II. ... 560; III. 531. Intensität: II, I, III. Typ (I). 578

71. In Aceton sehr schwer löslich, feine violettrote Nädelchen, Schmelzp. 220°, unscharf.

15,5 mg Subst.: 6,2 mg Porphyrin, 9,2 mg Flaviansäure,
Ber. 6,8 mg „ 8,7 mg „

In Aceton durch Kochen gelöst: I. 599; II. ... 555,5; III. 538,5. Intensität: II; III, I. Typ I.

Mit etwas Flaviansäure: I. 593,6; II. 551,0. Typ II.

Wasser ruft dann wieder Umschlag nach I hervor.

Digitized by Google

Pulverspektrum: I. 597; II. 575; III. 555 ... Intensität: III, I, II. Typ (II).

72. In violetten Prismen aus Chloroform-Methylalkohol, Schmelzpunkt 177° (korr.).

19,9 mg Subst.: 10,4 mg Porphyrinester, 10,3 mg Styphninsäure.
Ber. 10,1 mg „ 9,8 mg „

Acetonspektrum: Typ I, daneben etwas Neutralspektrum.

Mit etwas Styphninsäure: I. 599,0; II. $\underbrace{\ldots 555,7}_{560,2}$; III. 526,7. Intensität: II; III, I. Typ I.

Mit großem Überschuß: I. 593,4; II. 568,1; III. 552,2. Intensität: III; I, II. Typ II.

Mit etwas Wasser noch deutlicher: I. 591,5; II. 568,2; III. 550,0.

Pulverspektrum: I. 598; II. 556; Intensität: II, I. Typ (II).

73. Aus Methylalkohol in dichten Büscheln violetter Prismen, Schmelzp. 169° (korr.).

13,4 mg Subst.: 7,4 mg Porphyrinester, 7,6 mg Pikrinsäure.
Ber. 7,1 mg „ 6,4 mg „

Acetonspektrum: Neutral, daneben Typ I.

Mit kleinem Überschuß an Pikrinsäure wird Typ I sehr rein erhalten: I. 600,3; II. $\underbrace{\ldots 556,2}_{559,7}$; III. 528,2; Intensität: II; III, I.

Mit großem Überschuß: I: 595,0; II. ... 552,8; III. 534,9. Intensität: II, I, III.

Dazu wenig Wasser: I. 593,1; II. ... 551,2.

Viel Wasser: I. 592,3; II. 570 ...; III. 550,5. Intensität: III, I; II. Typ II in immer reinerer Ausbildung.

Pulverspektrum: I. 595; II. 554; Intensität: II, I. Typ (II).

74. Aus Methylalkohol in bräunlich hellroten Nadeln, im künstlichen Licht rot, Schmelzp. 175° (korr.).

17,8 mg Subst.: 7,6 mg Porpyhyrin, 9,0 mg Pikrolonsäure.
Ber. 8,7 mg „ 9,1 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Mit Überschuß an Pikrolonsäure: I. 599; II. ... 555,2; III. 537,6. Intensität: II; I, III. III hat ein Minimum. Typ I.

Erst relativ viel Wasser wirkt hydrolysierend.

Pulverspektrum: I. 605; II. ... 560; III. 530. Intensität: II, I; III. Typ (I).

75. Durch Verestern von freiem Pyrroporphyrin mit Hilfe der Flaviansäure in Methylalkohol in relativ schwer löslichen braunroten Nädelchen, Schmelzp. 262°, sehr unscharf.

38,6 mg Subst.: 16,6 mg Porphyrin, 22,1 mg Flaviansäure.
Ber. 17,3 mg „ 21,3 mg „

Digitized by Google

Acetonspektrum: I. 594,5; II. 554,5; III. 527,5. Typ II.
Mit Wasser: Neutral über Typ I.
Mit Überschuß an Flaviansäure: I. 594,5; II. 552,1.
Auf Wasserzusatz wurde jetzt Typ I rein erhalten: I. 602,0; II. ...557,4; III. 529,2. Intensität: II; III, I.
Pulverspektrum: I. 596; II. 573; III. 556... Intensität: III, I; II. Typ (II).
554

76. Rhodoporphyrin löst sich in einer Acetonlösung von Styphninsäure sehr langsam, obgleich das Styphnat leicht löslich ist. Beim langen Kochen mit viel Aceton wurde Lösung erreicht, Krystallisation erfolgte aber erst nach sehr starkem Einengen und Versetzen mit etwas Benzol. Kleine dunkelviolette Nädelchen, Schmelzp. 257° (korr., Block).

10,1 mg Subst.: 7,1 mg Ester, 5,2 mg Ammoniumstyphnat + Salmiak.
Gef. 6,8 mg Porphyrin, 3,6 mg Styphninsäure.
Ber. 7,0 mg „ 3,1 mg „

Acetonspektrum: Neutral.
Mit Überschuß an Styphninsäure: I. 611,3; II. 575,6...; III. 559,9; IV. 535,8. Intensität: II, III, IV; I. Typ I.
Mit großem Überschuß: I. 604,6; II. 575,3 ...; III. 560,7; IV. 533,1. Intensität: II, III; IV, I. Typ II.
Mit Wasser: I. 603,4; II. 577,9; III. ...557,1; IV. 533. Intensität: III, II; I, IV.
559,8

Pulverspektrum: I. 585; ... II. 565; III. 543. Intensität: I, III, II. Typ (I).

Das Pulverspektrum konnte nur schwach erhalten werden, im Typ wurde Übereinstimung mit Typ I des Lösungsspektrums festgestellt, der schwache Streifen im gelbrot kam jedoch nicht zum Vorschein.

Mit Pikrinsäure war das Verhalten des Rhodoporphyrins ganz gleich, doch konnte eine einwandfreie Krystallisation nicht erzielt werden. Mit Pikrolonsäure gelingt es noch schwerer etwas in Lösung zu bringen.

77. Das Flavianat ist in Aceton recht schwer löslich, nachdem zunächst reichlich Rhodoporphyrin in Lösung gegangen war, krystallisierte das Flavianat in kleinen violetten Prismen, daneben fand sich noch unverändertes Porphyrin, auch mit viel Aceton war nicht alles in Lösung zu bringen. Durch mehrstündiges Kochen unter mikroskopischer Kontrolle wurde doch noch quantitative Umsetzung erzielt, wobei auf eine Filtration verzichtet werden mußte.

16,4 mg Subst.: 7,8 mg Porphyrinester, 10,5 mg Ammoniumflavianat + Salmiak.
Gef. 7,0 mg Porphyrin, 8,7 mg Flaviansäure.
Ber. 7,6 mg „ 8,8 mg „

Digitized by Google

Acetonspektrum: I. 604,6; II. 575,8; III. ...556.8; IV. 531,8. 560,0

Intensität: III, II, I; IV. Typ II etwas dissoziiert.

Mit Überschuß an Flaviansäure: I. 605,7; II. 581,8; III. 557,1; ... IV. 546,2. Intensität: III, I; IV, II. Typ II.

Wenig Wasser gibt das Spektrum der reinen Acetonlösung, viel Wasser Typ I mit gleichen Zahlenwerten wie beim Styphnat.

Pulverspektrum: I. 610; II. 579; III. 560... Intensität: III, I, II. Typ (II).

78. Aus Methylalkohol in grünen Blättchen mit blauschwarzem Glanz, in der Durchsicht rein grün, Schmelzp. 169° (korr.). Eine zweite Krystallisation besaß grünblauen Oberflächenglanz.

16,2 mg Subst.: 8,5 mg Rhodinester, 7,9 mg Styphninsäure.
Ber. 8,7 mg „ 7,5 mg „

In Methylalkohol schwer löslich, in Aceton leicht.

Während Mesorhodin eine weinrote Farbe besitzt, zeigt die Lösung des Styphnates in Aceton grüne Farbe mit starkem Dichroismus[1]) nach Violett und roter Fluorescenz, im künstlichen Licht rein violett; das Spektrum dieser Lösung ist ganz eigenartig, Zahl und Lage der Streifen stimmt völlig mit Mesorhodin in Aceton überein (Übereinanderprojektion), die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen sind dagegen genau umgekehrt.

I. 634,5: II. 582,0; III. 543,7; IV. 510,0. Intensität: II, I; III, IV. Mesorhodin. Intensität: IV, I, III, II.

Auf Zusatz von etwas Styphninsäure: I. 619,1; II. 579,0; III. 536,5. Intensität: II, I; III.

Mit viel Styphninsäure: I. 618,7; II. 568,6. Intensität: I, II.

Wasserzusatz ruft keine Änderung hervor.

Die Lösungen mit überschüssiger Styphninsäure sind intensiv grün gefärbt, weisen keine Fluorescenz auf, auch bei Ultraviolettbestrahlung, im künstlichen Licht sind die Lösungen blaugrün.

---

[1]) Es erscheint mir angebracht, hier eine genauere Umschreibung des Begriffes „Dichroismus" zu geben. Dichroismus ist Auftreten einer zweifarbigen Lösung, je nach Betrachtung in Aufsicht oder Durchsicht, da er oft noch mit Fluorescenz zusammentrifft, ist die Erkennung häufig schwierig. Hier entscheidet die Betrachtung der Lösungsfarbe im künstlichen Licht (gewöhnliche Glühbirne, die bläulichen Tageslichtlampen sind ungeeignet), wie das obige Beispiel zeigt. Porphyrine zeigen keinen Dichroismus, sie erscheinen im künstlichen Licht fast in der gleichen Farbe wie im Tageslicht, ihre Fluorescenz wird durch gewöhnliche Glühbirne kaum erregt, Betrachtung bei hellem Sonnenlicht, oder mit Ultraviolettlampe. „Tingieren" ist eine Abart des Dichroismus, bei Tageslicht nur an Flüssigkeitsrändern zu sehen.

Digitized by Google

79. Durch Kochen des freien Mesorhodins mit Pikrinsäure in Methylalkohol, aus der konzentrierten Lösung in glänzenden, dunkelblauvioletten Prismen, Schmelzp. 211° (korr.).

12,3 mg Subst.: 7,6 mg Rhodin, 4,4 mg Pikrinsäure.
Ber. 8,7 mg „ 3,6 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Mit Überschuß an Pikrinsäure: I. 619,2; II. 569,0; III. 531,8. Intensität: I, II; III.

Dazu etwas Wasser: I. 618; II. 567,5. Intensität: I, II. Farben wie beim Styphnat.

80. Aus konzentrierter methylalkoholischer Lösung in dunklen, bläulichen Kryställchen, Schmelzp. 135° (korr.).

9,0 mg Subst.: 4,5 mg Rhodinester, 5,3 mg Pikrolonsäure.
Ber. 4,6 mg „ 4,4 mg „

Acetonspektrum: Neutral. Die Lösung ist mißfarbig braun.

Mit etwas Pikrolonsäure wird die Lösung rein grün: I. 629; II. ... 580; III. 542. Intensität: I, II; III.

81. In feinen, grünen Nädelchen aus Methylalkohol, Schmelzpunkt nicht beobachtet, bei 300° findet Zersetzung statt ohne Schmelzen.

16,9 mg Subst.: 7,2 mg Rhodin, 10,6 mg Flaviansäure.
Ber. 6,3 mg „ 10,6 mg „

Acetonspektrum: I. 618,7; II. 568,7. Intensität: I, II. Auf Wasserzusatz Dissoziation.

Die Farbe in Aceton ist rein grün, ohne Fluorescenz.

Phytochlorin e und Phytorhodin g

lösen sich in Methylalkohol, der Styphninsäure usw. gelöst enthält, mit indigoblauer Farbe, im Falle des Rhodins mit einem Stich ins grüne. Nach wochenlangem Stehen der konzentrierten Lösungen wurden beim Chlorin e mit Styphninsäure, Pikrinsäure und Flaviansäure Krystallisationen erhalten. Es bleibt jedoch zweifelhaft, ob das Chlorin unversehrt ist, weshalb von einer näheren Beschreibung Abstand genommen wird.

82. Aus Chloroform-Methylalkohol beim Einengen mit Chloranilsäure in glitzernden dunkelvioletten, derben Kryställchen. Schmelzpunkt 251° (korr.).

12,3 mg Subst.: 6,5 mg Porphyrin, 6,0 mg Chloranilsäure (als Di-Ammoniumsalz).
Ber. 6,6 mg „ 5,7 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Mit großem Überschuß an Chloranilsäure: I. 596,2; II. 553,9. Intensität: II; I. Zwischen Typ I und II.

Digitized by Google

Auf Wasserzusatz wird die Lösung so dunkel, daß nur mehr rotes Licht hindurchgeht.

Pulverspektrum: I. 597; II. 556... Intensität: II, I. Typ (II).

83. Aus Methylalkohol nach dem Wegkochen von Chloroform in dunkelvioletten Prismen, Schmelzp. 304° (korr.).

14,2 mg Subst.: 7,1 mg Porphyrin, 5,1 mg[1]) Trinitrobenzoesäure.
Ber. 6,9 mg „ 7,3 mg „

13,5 mg Subst.: 7,0 mg Porphyrin, 5,4 mg[1]) Trinitrobenzoesäure.
Ber. 6,5 mg „ 7,0 mg „

Acetonspektrum: Neutral.

Mit großem Überschuß an Trinitrobenzoesäure wird erst mit Wasser neben dem Neutralspektrum Typ I sichtbar: I. 602; II. 552,5.

Spektrum in Methylalkohol: I. 600,1; II. ...556,4; III. 528,4. Intensität: II, III, I. Typ I. (561,8)

Mit großem Überschuß an Trinitrobenzoesäure wird erst Typ II erhalten: I. 590,3; II. 569,4; III. 550,9...; IV. 524,6. Intensität: III; I, II, IV. (548,4)

Mit Wasser wird der Hauptstreifen symmetrisch: I. 590,3; II. 570,0; III. 548,0. Intensität: III; I, II.

Pulverspektrum: I. 597; II. 576; III. 556. Intensität: III, II, I. Typ (II).

84. Aus Chloroform–Benzol beim raschen Einengen mit nicht zu großem Überschuß an Dinitrosäure (wegen deren mäßiger Löslichkeit in Benzol). Dunkelviolette Prismen, etwa mit ausgefallener Dinitrosäure läßt sich mit Methylalkohol leicht wegwaschen. Beim langsamen Erhitzen wird kein Schmelzen beobachtet, beim Eintragen ins 185° heiße Bad schmilzt die Substanz zusammen, auf dem Block bei 175° unscharfes Schmelzen.

Präparat 1..

15,6 mg Subst.: 10,6 mg Porphyrin, 8,9 mg Dinitrosäure.
Ber. 10,8 mg „ 4,8 mg „

Präparat 2.

16,7 mg Subst.: 16,6 mg Porphyrin, 5,3 mg Dinitrosäure.
Ber. 11,6 mg „ 5,1 mg „

In der konzentrierten Benzollösung (bei der Darstellung) ist saures Spektrum nur andeutungsweise zu erkennen, die Farbe violettrot.

Spektrum in Methylalkohol: Neutral.

Pulverspektrum: Neutral. I. 628; II. ...572; III. 545; IV. 518. Intensität: I, II, III, IV. (578)

Beide Präparate stimmten überein.

[1]) Unter den Bedingungen der Analyse findet bereits partieller Zerfall des Ammoniumsalzes der Trinitrobenzoesäure statt zu Trinitrobenzol, das wegsublimiert, daher die wesentlich zu niederen Werte.

Digitized by Google

85. Beim Versetzen einer Chloroformlösung von Ätioporphyrin mit reichlichem Überschuß an Dinitrobenzoesäure in Methylalkohol und starkem Einengen. Schöne lebhaft rotgefärbte Stäbchen, Schmelzpunkt 203° (korr.). Der Schmelzpunkt der freien Dinitrobenzoesäure liegt bei genau derselben Temperatur. Die gleiche Verbindung wird unter diesen Bedingungen stets erhalten, verwendet man einen zu geringen Überschuß, oder die theoretische Menge an Dinitrobenzoesäure für eine niedere Verbindung, so scheidet sich zunächst freies Ätioporphyrin ab und dann beim sehr starken Einengen immer die (4)-Verbindung.

Präparat 1.	17,9 mg	Subst.:	6,8 mg	Porph.,	12,2 mg	Dinitrosäure.
		Ber.	6,5 mg	„	11,4 mg	„
„ 2.	15,4 mg	Subst.:	5,7 mg	„	11,1 mg	„
		Ber.	5,6 mg	„	9,8 mg	„
„ 3.	13,1 mg	Subst.:	3,8 mg	„	8,3 mg	„
		Ber.	4,7 mg	„	8,4 mg	„
„ 4.	26,7 mg	Subst.:	9,8 mg	„	15,9 mg	„
		Ber.	9,6 mg	„	17,1 mg	„
„ 5.	15,7 mg	Subst.:	5,2 mg	„	9,5 mg	„
		Ber.	5,7 mg	„	10,0 mg	„

Präparat 3 war unter Zusatz von etwas Wasser erhalten worden,
„ 5 aus Chloroform–Anisol.

Eine Elementaranalyse von Präparat 3 bestätigt die Zusammensetzung.

4,512 mg Subst.: 8,930 mg CO_2, 1,550 mg H_2O.

$C_{32}H_{38}N_4 \cdot 4C_7H_4O_6N_2$	Ber.	C 54,29	H 4,10
	Gef.	„ 53,98	„ 3,84.

Acetonspektrum: Neutral.

In der verdünnten spektroskopischen Lösung wird auch mit viel Dinitrosäure kein saures Spektrum erhalten. In sehr konz. Lösung ist mit dem Taschenspektroskop neben dem Neutralspektrum ganz untergeordnet saures Spektrum festzustellen.

Ganz anders ist das Verhalten in Methylalkohol:

I. 601,1; II. $\underbrace{\ldots 556{,}9}_{561{,}5}$; III. 529,1; IV. 496,0. Intensität II, III, I, IV. Typ I. Erst relativ viel Wasser wirkt dissoziierend.

Typ II wird erst mit einem beträchtlichen Überschuß an Dinitrosäure erhalten: I. 591,7; II. 571,1; III. 551,5 ... IV. 535. Intensität: III; I, II; IV. Mit Wasser kommt das Spektrum noch reiner heraus:

I. 590,9; II. 570,1; III. 549,3; IV. 535. Intensität: III; I, II; IV.

Wie in Aceton verhält sich die Verbindung auch gegen Methyläthylketon, wie gegen Methylalkohol gegen Äthylalkohol, Benzyl-

Digitized by Google

alkohol, Glykol, Anisol. In Chloroform wird zwar ein saures Spektrum erzielt, jedoch erst mit sehr großem Überschuß, in Benzol ist das spektroskopische Verhalten ebenfalls wie in Aceton, vgl. oben.

In Anisol ist der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziation besonders gut zu verfolgen, in der heißen Lösung war das Spektrum fast neutral, beim Erkalten wurde zusehends mehr saures Spektrum auf Kosten des Neutralspektrums gebildet, erst Typ I, dann Typ II, worauf die Krystallisation der (4)-Verbindung erfolgte.

Das Pulverspektrum ist besonders leicht zu erhalten, es kommt beim bloßen Zerdrücken der Substanz schon zum Vorschein.

I. 595; II. 574; III. $\underbrace{555\ldots}_{552}$ Intensität: III, I; II. Typ II.

Alle Präparate stimmten überein.

86. Beim Versetzen einer Chloroformlösung des Ätioporphyrins mit einer Lösung von Pikrychlorid schlägt die Farbe nach Braun um, die Krystallisation der Molekülverbindung gelang weder aus Methylalkohol, noch aus Benzol, es kam aus diesen Lösungsmitteln reines Ätioporphyrin. Die Verbindung wurde erhalten durch Versetzen einer benzolischen Lösung, die mit Hilfe von Chloroform hergestellt wird, das durch Wegkochen entfernt wird, mit doppelt so viel Ligroin.

Sie krystallisiert leicht in prachtvollen schwarzen Nadeln, die eine Länge von $^1/_2$ cm erreichen und lebhaften bläulichen Glanz besitzen. Schmelzp. 251° (korr.).

Zur Analyse wurde 1 Stunde mit 5-proc. NaOH gekocht, wodurch das Pikrylchlorid quantitativ verseift wird. Die Bestimmung mußte sich daher auf Wägung des zurückbleibenden Ätioporphyrins beschränken. Die Elementaranalyse stimmt zwar nicht gut, ist aber dennoch eine Bestätigung der Zusammensetzung 1 : 1.

14,6 mg Subst.: 8,8 mg Ätioporphyrin. Ber. 9,6 mg.

5,560 mg Subst.: 12,595 mg CO_2, 2,730 mg H_2O.

$C_{32}H_{38}N_4 . C_6H_2O_6N_3Cl$ Ber. C 62,83 H 5,55
Gef. „ 61,78 „ 5,49.

Die Verbindung ist in Aceton leicht löslich mit deutlich braunstichiger Farbe, das Spektrum stimmt mit dem von Ätioporphyrin in Aceton völlig überein.

Pulverspektrum: Neutral.

I. 628; II. 578; III. 542. Intensität: II, I, III.

Streifen IV, der auch beim Ätioporphyrin schwach ist, war nicht zu erkennen.

87. 2,4-Dinitro-brombenzol erzeugt auch Braunfärbung der Porphyrinlösung. Aus den Lösungen krystallisierte jedoch stets freies Ätioporphyrin aus, beim langsamen Eindunsten wurde jedoch einmal ein großer Krystallrhombus beobachtet, der später wieder zerfiel. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnten aus Benzol einige wenige

Digitized by Google

derbe Krystalle der Verbindung, die offenbar sehr labil ist, neben Ätioporphyrin erhalten werden, von dem sie durch Auslesen jedoch leicht getrennt werden konnten.

Glänzende dunkelviolette Prismen, Schmelzp. 188° (korr.).

4,525 mg Subst.: 9,025 mg CO_2, 1,717 mg H_2O.

$C_{32}H_{38}N_4.2\,C_6H_3O_4N_2Br$ Ber. C 54,32 H 4,56
Gef. „ 54,39 „ 4,25.

Pulverspektrum: Neutral.

I. 528; II. 577; III. 544; IV. 506. Intensität: I, II, III, IV

88. Aus sehr konz. methylalkoholischer Lösung in dichten Büscheln roter Nadeln, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Schmelzpunkt 153° (korr.). Verhalten gegen andere Lösungsmittel wie beim Ätioporphyrin.

Präp. 1. 20,6 mg Subst.: 6,5 mg Porphyrinester, 13,5 mg Dinitrosäure,
Ber. 7,4 mg „ 13,2 mg „
26,2 mg Subst.: 8,6 mg „ 16,5 mg „
Ber. 9,4 mg „ 16,8 mg „

5,298 mg Subst.: 9,855 mg CO_2, 1,790 mg H_2O.

$C_{36}H_{42}O_4N_4.5\,C_7H_4O_6N_2$ Ber. C 51,50 H 3,78
Gef. „ 50,73 „ 3,78.

Präp. 2. 30,9 mg Subst.: 10,3 mg Porphyrinester, 19,7 mg Dinitrosäure,
Ber. 11,1 mg „ 19,8 mg „

Spektrum in Methylalkohol: Neutral, daneben Typ I (601).
Erst mit großem Überschuß wird Typ I erhalten:

I. 601,0; II. $\underbrace{\ldots 557,1}_{561,6}$; III. 538,1. Intensität: II, III, I.

In der spektroskopischen Konzentration konnte Typ II nicht rein erzielt werden.

Pulverspektrum: I. 596; II. 574; III. 552. Intensität: III, I, II.

Mit Koproporphyrinester konnte keine Verbindung erhalten werden, die konz. methylalkoholische Lösung ließ neben Neutralspektrum etwas saures Spektrum erkennen.

Mit 3,5-Dinitrobenzoesäure wurden weder mit Ätioporphyrin, noch mit Mesoporphyrinester Verbindungen erhalten, die Versuche verliefen wiederholt negativ, die konz. Lösungen ließen neben neutralem Spektrum Typ I erkennen.

89. Aus Chloroform-Methylalkohol nach dem Wegkochen des Chloroforms in schönglänzenden schwarzvioletten Prismen. Schmelzpunkt 158° (korr.).

5,880 mg Subst.: 1,25 mg AgCl.

$C_{36}H_{42}O_4N_4.C_6H_2O_6N_2Cl$ Ber. Cl 4,22 Gef. Cl 5,26.

Digitized by Google

Die Molekülverbindung weist Neutralspektrum auf, auch bei Zusatz von viel Pikrylchlorid: I. 621,8; II. 566,7; III. 528,4; IV. 494,8.

Identisch mit Mesoporphyrinester in Aceton.

Daß Verbindungsbildung auftritt, ist bereits beim Zusammengießen der schön roten Chloroformlösung des Mesoporphyrin-esters und der schwach gelben Lösung des Pikrylchlorids in Methylalkohol zu erkennen. Die erhaltene Mischung ist intensiv braun gefärbt, im künstlichen Licht südweinrot.

Pulverspektrum: I. 528; II. 577; III. 539; IV. 498 ... Intensität: II, I, IV, III.

Gleiche Farbänderung tritt mit 2,4-Dinitro-brombenzol und 1,3-Dinitro-benzol sowie 1,3,5-Trinitrobenzol und 2,4,6-Trinitrotoluol auf, die blaßgelbe, bzw. farblose Lösungen besitzen. Die zugrunde liegenden Molekülverbindungen konnten gefaßt werden. Auch aus Benzol waren sie nicht zu erhalten. Mit Nitrobenzol tritt der Farbumschlag nicht auf.

Bei derartigen Versuchen wurden die Porphyrine öfters in ganz ungewohnten Krystallformen, mehrfach sehr dunkel, fast schwarz gefärbt, mit bläulichem Oberflächenglanz zurückerhalten, so daß erst genaue Untersuchung zeigte, daß keine Verbindung vorlag.

Über das Verhalten der gesättigten bi- und tricyclischen Terpenkohlenwasserstoffe bei der katalytischen Hydrierung und Dehydrierung;

von *N. D. Zelinsky* und *R. J. Lewina.*

[Aus dem Laboratorium für organ. Chemie der I. Universität Moskau.]

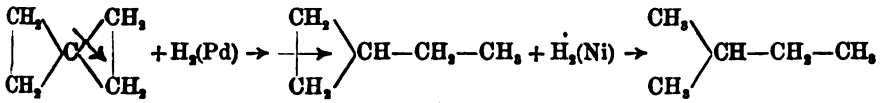
(Eingelaufen am 16. August 1929.)

Bei der katalytischen Reduktion der Trimethylen-Kohlenwasserstoffe tritt, wie das aus den Arbeiten von Willstätter[1]) und Zelinsky[2]) hervorgeht, eine Sprengung des Ringes ein und zwar unter Anlagerung von 2 H-Atomen. Bei seinen Versuchen über die Reduktion des Spirocyclans

[1]) B. 40, 4456 (1907). [2]) B. 40, 4743 (1907).

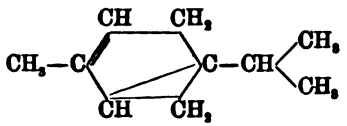
Digitized by Google

wies Zelinsky[1]) auf die Lösung der Trimethylen-Ringe auch in diesem komplizierteren System hin. Er fand nämlich, daß Spirocyclan bei der Reduktion gegenüber den Katalysatoren Ni, Pd und Pt ein Wahlverhalten aufweist. In Gegenwart von Pd wird nämlich nur einer der Spirocyclan-Ringe gesprengt, in Gegenwart von Ni wird auch der zweite Ring gesprengt, so daß es durch aufeinanderfolgende Wirkung von Pd und Ni gelang, Spirocyclan zu Isopentan zu reduzieren, wobei die sukzessive Sprengung der 2 Trimethylen-Ringe[2]) in diesem konjugierten System an verschiedenen Plätzen geschah.

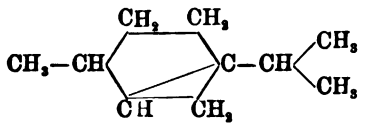


Bei der Reduktion des Spirocyclans in Gegenwart von Pt-Schwarz[3]) erhält man dagegen ein Gemisch von Äthyltrimethylen mit Isopentan. Somit verläuft die Reduktion der Trimethylen-Ringe durch Pt unter gleichen Temperaturbedingungen energischer als mittels Pd.

Das Verhalten der bicyclischen Kohlenwasserstoffe mit Trimethylen-Ring gegen Reduktionskatalyse war bis jetzt nur an den zwei Beispielen des *Thujens* (a) und *Thujans* (b)



a



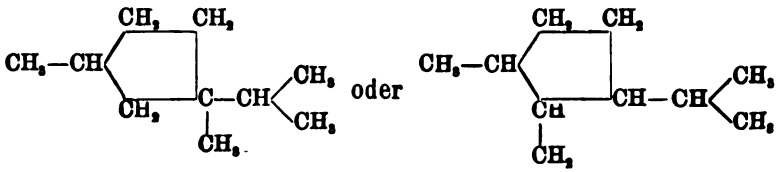
b

untersucht. Auch hier sehen wir eine Abhängigkeit des Reduktionsganges von der Natur des Katalysators und der Hydrierungstemperatur. Bei der Reduktion des Thujens[4]), bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck in Gegenwart von Pt findet keine Sprengung des Trimethylen-Ringes statt und man erhält das bicyclische Thujan. Bei der Reduktion des Thujens über Ni[5]) und über Pd[6]) bei 155° erhält man

[1]) Ж 44, 1871 (1912). [2]) A. a. O. 1880. [3]) A. a. O. 275.
[4]) Tschugajew u. Fomin, C. r. 151, 1058 (1910).
[5]) Zelinsky, Ж 36, 768 (1904).
[6]) Zelinsky u. Kasansky, B. 60, 1096 (1927).

Digitized by Google

dagegen einen gesättigten monocyclischen Pentamethylen-Kohlenwasserstoff, d. h. es findet eine Anlagerung von 4 H-Atomen an der Stelle der doppelten Bindung und an der Stelle der Lösung des Trimethylen-Ringes statt.



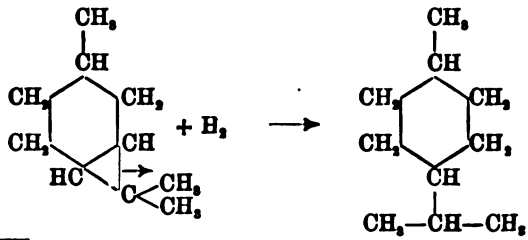
Ebenso wirkt Pd auch auf Thujan, das bei der Hydrierung 2 H-Atome anlagert und zwar unter Sprengung des Trimethylen-Ringes.

Es war nun von Interesse, auch das Verhalten von anderen bi- und tricyclischen Kohlenwasserstoffen mit Trimethylen-Ring zu untersuchen. Zu diesem Zweck unterwarfen wir folgende Terpene der Untersuchung: *Caran, Cyclofenchen* und *Tricyclen.*

Hydrierung des Carans.

Das in Arbeit genommene Caran hatte einen Siedep. 168—168,5° (748,5 mm) und $n_{19} = 1{,}4573$. Einige Gramm dieses Kohlenwasserstoffs[1]) wurden zweimal (mit der Geschwindigkeit von 2—3 Tropfen in der Minute) im H-Strom bei 160° über aktive Pt-Kohle geleitet. Das erhaltene Produkt wies dieselben Konstanten wie Menthan auf, und zwar: Siedepunkt 168,5—169° (749 mm); $n_{22} = 1{,}4394$; $d_4^{22} = 0{,}7985$; $M_D = 46{,}15$ (Theorie für $C_{10}H_{20} = 46{,}18$).

Mithin trat in unseren Versuchsbedingungen eine Sprengung des Trimethylen-Ringes unter Anlagerung von Wasserstoff ein.



[1]) Caran, Cyclofenchen und Tricyclen in ganz reinem Zustande stellte uns Herr Prof. Nametkin zur Verfügung, wofür wir ihm unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by Google

Der Reduktionsprozeß hängt von den Versuchsbedingungen ab. Während Caran bei der Hydrierung (160°) über Pt-Kohle in Menthan überging, erhielt Semmler beim Versuch, Caran in ätherischer Lösung in Gegenwart von Pt-Schwarz bei gewöhnlicher Temperatur zu hydrieren, den unveränderten Kohlenwasserstoff zurück.

Hydrierung des Cyclofenchens.

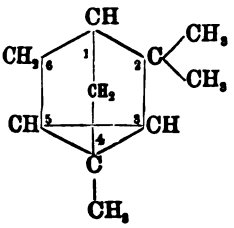
Cyclofenchen (I) ist ein tricyclischer, gesättigter Terpenkohlenwasserstoff, der seiner, von mehreren Autoren[1]) festgestellten Struktur nach ein System von 3 Ringen repräsentiert — 2 Pentamethylen- und 1 Trimethylen-Cyclus — wies folgende Konstanten auf: Siedep. 143° (749,5 mm); $n_{20} = 1{,}4525$; $d_4^{20} = 0{,}8604$. Nach einmaligem Überleiten im H-Strom über Pt-Kohle bei 155—160° wurde ein Katalysat mit stark veränderten Eigenschaften erhalten: Siedep. 162—163° (758 mm); $n_{20°} = 1{,}4577$; $d_4^{20°} = 0{,}8566$; $M_D = 44{,}07$.

Diese Eigenschaften erwiesen sich als sehr nahe denen des Isobornylans.[2]) Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$.

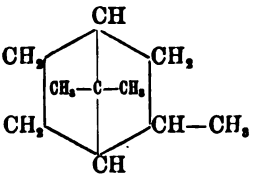
0,1945 g Subst.: 0,6211 CO_2, 0,2322 H_2O.

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13 Gef. C 87,10 H 13,36.

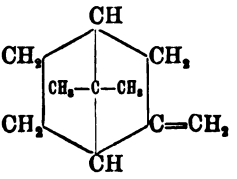
Somit entsteht bei der Reduktion des Cyclofenchens dasselbe Fenchan (Isobornylan, II), wie bei der Reduktion des α-Fenchens (III).



I



II



III

Hieraus folgt, daß bei der Reduktion eine Sprengung des Ringes zwischen den C-Atomen 4 und 5 eingetreten ist.

---

[1]) Tschugajew, Ж 32, 362 (1900); Nametkin, Ж 49, 417 (1917); Aschan, A. 387, 25 (1912); Qvist, A. 417, 278 (1918); Roshier, C. I, 726 (1919).

[2]) A. 440, 60 (1924); Ж 36, 770 (1904).

Digitized by Google

Im Falle der Sprengung der Bindung zwischen den C-Atomen 3 und 5 entstände Kishners[1]) Fenchan, dessen Struktur aus Formel I sich eindeutig ergibt.

Hydrierung des Tricyclens.

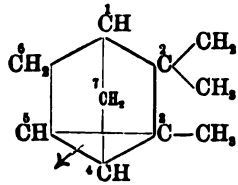
Das Tricyclen (IV) ist seiner von Wagner[2]) und von anderen Autoren[3]) festgestellten Natur nach ebenfalls ein gesättigter tricyclischer Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, der ebenso wie das Cyclofenchen einen Trimethylen-Ring enthält. Nach einmaligem Überleiten des Tricyclens vom Schmelzp. 66° über Pt-Kohle im H-Strom bei 155—160° entstanden sehr flüchtige Krystalle vom Schmelzp. 140°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt bis auf 151°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$.

0,1243 g Subst.: 0,3948 CO_2, 0,1464 H_2O.

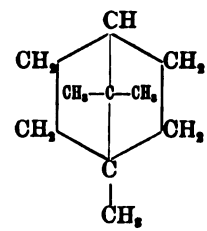
$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13 Gef. C 86,64 H 13,18.

Nach dem Schmelzpunkt, der Analyse und den übrigen Eigenschaften erwies sich der erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem bei 153° schmelzenden Camphan (V) identisch. Mithin tritt auch bei der Hydrierung des Tricyclens eine Sprengung des Trimethylen-Ringes zwischen den C-Atomen 4 und 5, d. h. ebenso wie beim Cyclofenchen.

IV



V



Die letzten zwei Versuche lehren somit, daß der Trimethylen-Ring der tricyclischen Kohlenwasserstoffe bei der Hydrierung in Gegenwart von Pt bei 160° ebenso leicht gesprengt wird wie bei den einfachsten Trimethylen-Kohlenwasserstoffen.

[1]) Ж 43, 582 (1911). [2]) Ж 29, 121 (1897).
[3]) B. 37, 1085 (1904); 40, 3104 (1907); A. 340, 24 (1905).

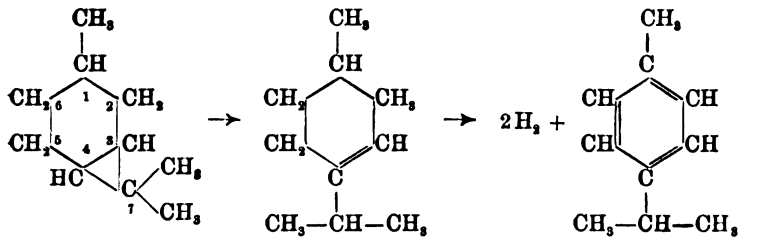
Digitized by Google

Des weiteren war es von Interesse zu untersuchen, ob die Trimethylen-Ringe in bicyclischen Systemen der Sprengung unter den Bedingungen der Dehydrierungskatalyse fähig sind. Zu diesem Zwecke wurden Caran und Thujan untersucht.

Dehydrierung des Carans.

Caran vom Siedep. 168—168,5° (748,5 mm) und $n_{24} = 1{,}4551$ wurde zweimal (2 Tropfen in der Minute) im schwachen CO_2-Strom bei 300° über Pt-Kohle geleitet. Es wurde ein Produkt vom Geruch und den Konstanten des Cymols gewonnen: Siedep. 174,5—175° (748 mm); $d_4^{21} = 0{,}8552$; $n_{21} = 1{,}4868$; $M_D = 45{,}04$ (Theorie = 44,78).

Mithin entsteht bei der Dehydrierung von Caran *Cymol*. In der ersten Phase tritt unter dem Einfluß des Katalysators eine Sprengung des Trimethylen-Ringes zwischen den C-Atomen 3 und 7 ein, und der entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff verliert alsdann 4 H-Atome und geht in Cymol über.



Dehydrierung des Thujans.

Thujan (gewonnen aus α-Thujen durch Hydrierung in Gegenwart von Osmium[1]), vom Siedep. 158—159° (765 mm) und $n_{20} = 1{,}4399$ wurde zweimal bei 300° im schwachen CO_2-Strom über Pt-Kohle geleitet. Bei der Destillation ging das Reaktionsprodukt bei 163,5—164,5° über und hatte $n_{21} = 1{,}4452$, aber die Zusammensetzung war unverändert.

0,1185 g Subst.: 0,3762 CO_2, 0,1353 H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 86,87 H 13,13 Gef. C 86,56 H 12,77.

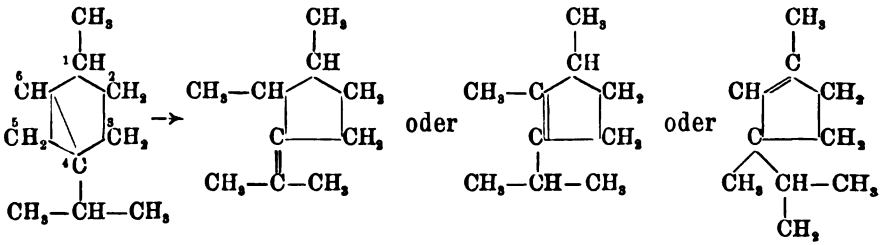
Da bei der irreversiblen Katalyse des α-Thujens[2]) Cymol entsteht, glaubten wir anfangs, daß die Sprengung

[1]) Nach einer unveröffentlichten Arbeit von Zelinsky u. Turowa-Pollak.

[2]) Zelinsky u. Kasansky, B. 60, 1096 (1927).

Digitized by Google

des Trimethylen-Ringes zwischen den C-Atomen 4 und 6 erfolgen werde. Indessen tritt im Thujan unter den Bedingungen der Dehydrierung die Sprengung zwischen den Atomen 4 und 5 oder 5 und 6 ein, d. h. ebenso wie bei der Hydrierung des Thujens über Ni[1]) und Pd.[2]) Als Produkt einer solchen Sprengung erhält man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$, der, wie alle Cyclopentan-Kohlenwasserstoffe, nicht dehydrierbar ist.



Es wurde somit bewiesen, daß bei der katalytischen Dehydrierung in bicyclischen Systemen eine Sprengung der Trimethylen-Ringe ebenso leicht erfolgt wie bei der katalytischen Hydrierung. Nur ist der Mechanismus der Sprengung beim Caran und Thujan nicht derselbe: Caran gibt hierbei über das Stadium eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs der Hexamethylenreihe und unter Wasserstoffverlust Cymol, während beim Thujan nach Öffnung eines Trimethylen-Ringes der Prozeß bei der Bildung eines ungesättigten Pentamethylen-Kohlenwasserstoffs stehen bleibt.

Ferner unterwarfen wir der katalytischen Dehydrierung *Pinan*, *Fenchan* und *Isobornylan*, d. h. bicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Tetra- und Pentamethylen-Ringen, wobei wir prüfen wollten, ob letztere unter den Bedingungen der Dehydrierung einer Ringlösung fähig sind.

Dehydrierung des Pinans.

In einer[3]) seiner Arbeiten weist Sabatier darauf hin, daß Pinen im H-Strom über Ni bei 360° zu einem Gemisch

[1]) Zelinsky, Ж **36**, 768 (1904). [2]) B. **60**, 1096 (1927).
[3]) C. r. **168**, 670 (1919).

Digitized by Google

von aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydriert wird und zwar zu Cymol und seinen niederen Homologen. Dieser Hinweis sowie der Umstand, daß Pinen[1]) und Nopinen[2]) bei der irreversiblen Katalyse Pinan und Cymol liefern, gaben uns zur Annahme Veranlassung, daß unter dem Einfluß des Kontakts mit Pt bei der Dehydrierungskatalyse im Molekül des Pinans eine Sprengung des Tetramethylen-Ringes unter Bildung von Cymol eintreten werde.

Zur Untersuchung wurde Pinan vom Siedep. 167—167,5° (737 mm) genommen, $n_{21} = 1{,}4605$; $d_4^{20} = 0{,}8521$, das durch Hydrogenisierung von Nopinen gewonnen war. Nach zweimaligem Überleiten des Pinans über Pt-Kohle im schwachen CO_2-Strom bei 300° wurde ein Destillat erhalten, das bei der Destillation 2 Fraktionen gab: 1. 170—173°, $n_{20} = 1{,}4806$ und 2. 173—175° (743 mm), $n_{20} = 1{,}4904$; $d_4^{20} = 0{,}8597$.

Wegen des etwas erhöhten Brechungsindex und spezifischen Gewichts der 2. Fraktion des Katalysats im Vergleich zu denen des Cymols wurde dessen Oxydation vorgenommen. 1 g der Fraktion 173—175° wurde mit Bichromat–Schwefelsäure unter schwachem Sieden im Laufe von 2 Tagen behandelt. Nach dem Abtreiben des intakt gebliebenen Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf wurde der im Kolben zurückgebliebene weiße Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in warmer Sodalösung aufgelöst und mit Salzsäure gefällt. Auf diese Weise wurde *Terephtalsäure* mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften gewonnen.

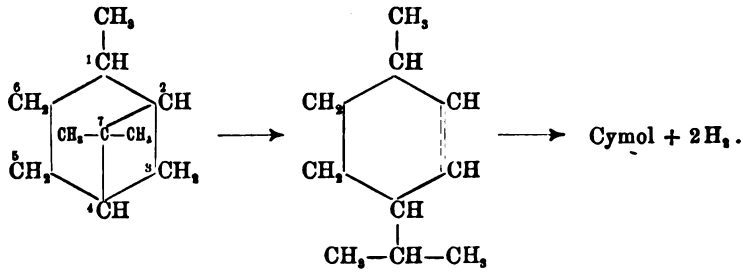
Bei der Dehydrierung des Pinans vom Siedep. 166,5—167,5° (740 mm), $n_{22} = 1{,}4613$, aus α-Pinen gewonnen, wurde ein Produkt erhalten, das bei der Destillation 2 Fraktionen gab: 1. 162—173°, $n_{19} = 1{,}4880$ und 2. 173—175° (743 mm); $n_{19} = 1{,}4920$. Auch hier erwies sich der Brechungsindex der zweiten Fraktion vom gleichen Siedepunkt etwas höher als beim Cymol. Es ist möglich, daß in beiden Fällen eine geringe Menge o-Cymol ($n_D = 1{,}4950$) zugegen war.

Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß der Übergang des Pinans in p-Cymol bei der Dehydrierung nicht so leicht und vollständig verläuft wie beim Caran. Unter den Reaktionsprodukten entfällt jedoch die Hauptmenge auf das p-Cymol. Somit tritt auch beim Pinan in erster Linie die Sprengung des Tetramethylen-Ringes zwischen den C-Atomen

[1]) B. 58, 864 (1925). [2]) B. 62, 339 (1929).

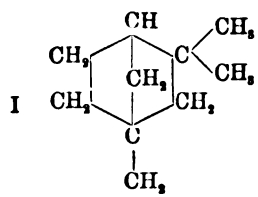
Digitized by Google

2—7 ein, wonach der entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff zu Cymol dehydriert wird.



Dehydrierung von Fenchan und Isobornylan.

2 Fenchane verschiedener Struktur wurden untersucht: Fenchan I[1]) vom Siedep. 149° (750 mm), $n_{18} = 1{,}4474$, dargestellt aus Fenchon über das Hydrazon, gab nach dem Überleiten über Pt-Kohle im CO_2-Strom bei 300° ein Kondensat von $n_{18} = 1{,}4474$, d. h. unverändertes Fenchan. Fenchan II (Isobornylan, Formel II auf S. 63) vom Siedep. 162—163,5°



(751 mm), $n_{19,5} = 1{,}4559$, dargestellt durch Hydrogenisierung von α-Fenchen[2]) gab ein Destillat von $n_{24} = 1{,}4518$ und repräsentiert somit unverändertes Isobornylan.

Es ist somit bewiesen, daß der Pentamethylen-Ring dieser Kohlenwasserstoffe in den Bedingungen der katalytischen Dehydrierung mit Platin nicht gesprengt wird. Hierzu ist zu bemerken, daß α-Fenchen (Formel III, S. 63) vom gleichen C-Skelett wie Isobornylan auch keiner irreversiblen Katalyse beim Kontakt mit Palladium fähig ist, wodurch es sich von den anderen bicyclischen Terpenen mit Doppelbindung, wie Nopinen, Pinen und Thujen unter-

[1]) Wolff, A. **394**, 96 (1912); Kishner, Ж **43**, 582 (1911).

[2]) Zelinsky, Ж **36**, 770 (1904); Ipatjew, B. **45**, 3205 (1912); Nametkin, A. **440**, 60 (1924); Ж **47**, 1590 (1915).

Digitized by Google

scheidet. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß der Fünfring im System des Fenchens nicht sprengbar ist.

Endlich untersuchten wir das tricyclische Cyclofenchen, bei dem der Trimethylen-Ring in das bicyclische System des Fenchans eingeschlossen ist (Formel I, S. 63).

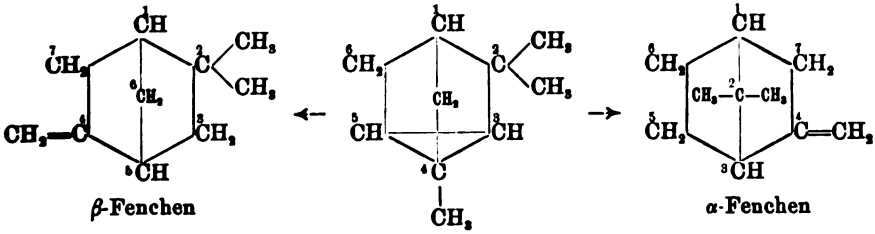
Dehydrierung von Cyclofenchen.

Cyclofenchen vom Siedep. 143° (749,5 mm), $n_{20} = 1{,}4525$; $d_4^{20} = 0{,}8604$ wurde dreimal über Pt-Kohle im schwachen CO_2-Strom bei 300° geleitet. Nach dem ersten Überleiten wies das Destillat eine Brechung $n_{22{,}5} = 1{,}4550$ auf, nach dem zweiten $n_{22{,}5} = 1{,}4580$ und nach dem dritten $n_{22{,}5} = 1{,}4590$. Bei der Destillation entstanden 2 Fraktionen: 1. 143—154°, $n_{22{,}5} = 1{,}4560$ und 2. 154—156°; $n_{20} = 1{,}4603$. Das Katalysat reagierte mit Permanganat, während das Ausgangsfenchen dieses Reagens selbst nach längerem Stehen nicht entfärbte. Analysiert wurde die 2. Fraktion; ihre Zusammensetzung war im Vergleich mit der des Ausgangs-Cyclofenchens unverändert.

0,1440 g Subst.: 0,4643 CO_2, 0,1593 H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,16 H 11,84 Gef. C 87,92 H 12,37.

Alle diese Daten rechtfertigen folgenden Schluß: 1. Bei dem Kontaktprozeß geht ein Teil des Cyclofenchens in ein Fenchengemisch über (β-Fenchen 151—153° und α-Fenchen 154—156°), wobei die Sprengung des Trimethylen-Ringes zwischen den C-Atomen 4 und 5 oder 4 und 3 erfolgt.



β-Fenchen ← Cyclofenchen → α-Fenchen

Im tricyclischen System des Cyclofenchens erfolgt die Sprengung des Trimethylen-Ringes unter dem Einfluß des Kontaktes mit Pt nicht so leicht wie im bicyclischen System, und deshalb bleibt ein Teil des Ausgangs-Fenchens im Endprodukt. Die gewonnenen Fenchene sind analog dem Fenchan und Isobornylan nicht dehydrierbar.

Aus all dem Gesagten lassen sich folgende Schlüsse

Digitized by Google

ziehen: 1. Bei der katalytischen Hydrierung wird der Trimethylen-Ring in den bi- und tricyclischen Systemen der Terpen-Kohlenwasserstoffe unter H-Aufnahme leicht gesprengt. Bei der katalytischen Dehydrierung führt diese Ringsprengung dagegen zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, und falls dieser einen ungesättigten hydroaromatischen Kohlenwasserstoff darstellt, so tritt dessen vollständige Dehydrierung ein; ist aber der entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff ein Cyclopentanderivat, so findet keine Dehydrierung statt. 2. Der Tetramethylen-Ring im bicyclischen System des Pinans wird ebenfalls gesprengt bei der Dehydrierung unter intermediärer Bildung von Tetrahydrozymol. 3. Der Pentamethylen-Ring in den bi- und tricyclischen Systemen der Terpen-Kohlenwasserstoffe bleibt unter den Bedingungen der katalytischen Dehydrierung und der irreversiblen Katalyse unverändert.

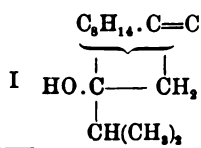
Höhere Terpenverbindungen. XL.[1] Zur Kenntnis der Konstitution des Elemols;

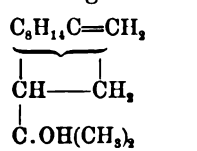
von *L. Ruzicka* und *A. G. van Veen.*

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Utrecht.]

(Eingelaufen am 12. September 1929.)

Auf Grund von früheren Untersuchungen konnten wir für das Elemol, den im Manila-elemiöl enthaltenen krystallisierten Sesquiterpenalkohol, Formel I bzw. Ia, aufstellen.[2] Die hauptsächlichsten Resultate, die dazu führten, seien hier an Hand von Formeln kurz zusammengestellt:

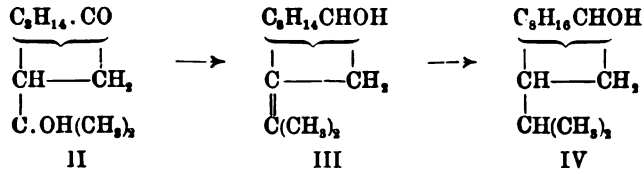




[1] XXXIX. Mitteilung A. 471, 40 (1929).

[2] Ruzicka u. Pfeiffer, Helv. 9, 841 (1926); vgl. dort auch die ältere Literatur.

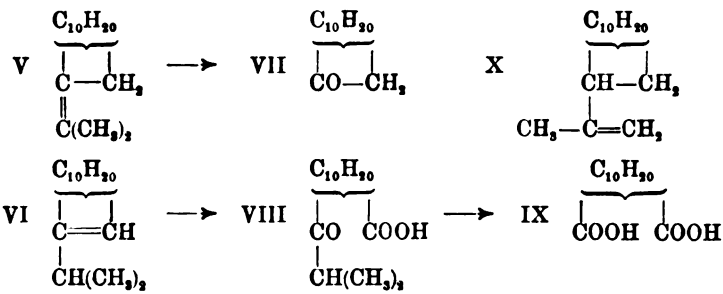
Digitized by Google



II III IV

a) Die *relative Lage der einen Doppelbindung* folgt aus dem Abbau des Elemol-monoozonids, das bei der Ozonisation in Petroläther-lösung ausfällt und sich so der weiteren Einwirkung von Ozon entzieht. Man erhält dabei den Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ (II), aus dem nach erfolgter Wasserabspaltung mittels Ameisensäure und Reduktion der Ketogruppe mit Natrium und Alkohol das Carbinol $C_{14}H_{24}O$ (III) gebildet wird. Aus letzterem entsteht durch katalytische Hydrierung der beiden Doppelbindungen das gesättigte monocyclische Carbinol $C_{14}H_{28}O$ (IV). Aus der Bildung des zweifach ungesättigten Carbinols III folgt auch ferner, daß die in der Gruppe C_8H_{14} enthaltene Doppelbindung wohl nicht der Ketogruppe benachbart ist, da sie sonst von Natrium und Alkohol hätte reduziert werden müssen.

b) Der *ungefähre Bindungsort der Hydroxylgruppe* ergibt sich aus der Ozonisation des durch Wasserabspaltung aus Tetrahydro-elemol erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches. Dieses muß aus mindestens zwei verschiedenen Tetrahydro-elemenen (V und VI) bestehen, da bei der Spaltung des Ozonids neben einem Keton $C_{12}H_{22}O$ (VII) auch eine Ketosäure $C_{15}H_{26}O_3$ (VIII) gebildet wird. Letztere liefert durch Oxydation mit Bromlauge eine Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ (IX). Danach bleibt es unsicher, ob die Hydroxylgruppe an der Isopropylgruppe selbst oder am Ringkohlenstoffatom, das die Isopropylgruppe trägt, gebunden ist. Das neben dem Keton VII zu erwartende Aceton wurde nachgewiesen.



Es blieben somit folgende wesentliche Punkte der Konstitution des Elemols noch aufzuklären:

1. Der Bau des noch unbekannten Teils C_8H_{14} des Kohlenstoffgerüstes.

Digitized by Google

2. Die genaue Stellung der Hydroxylgruppe.
3. Der genauere Bindungsort der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen.

1. Bau des Kohlenstoffgerüstes.

In unserer ersten Abhandlung wurde als Dehydrierungsprodukt des Elemols und Elemens mit Schwefel ein schwefelhaltiger Körper der ungefähren Zusammensetzung $C_{14}H_{18}S$ beschrieben, der über sein gut krystallisiertes Pikrat oder Styphnat isoliert wurde. Das annähernd analysenreine Styphnat, das die ungefähre Zusammensetzung $C_{14}H_{18}S \cdot C_6H_3O_8N_3$ hatte, konnte jedoch nur in sehr geringer Menge gewonnen werden. Die Analysenwerte des Pikrats waren noch weniger befriedigend. Wurde nun aus dem rohen Pikrat oder Styphnat der Grundkörper regeneriert, so wiesen dessen Analysenresultate auf die Beimengung eines kohlenstoffreicheren Körpers, also wohl eines Kohlenwasserstoffs, hin. Da der schwefelhaltige Körper seiner Zusammensetzung und den Eigenschaften nach wahrscheinlich ein Thionaphtenderivat ist, so wurde nun dessen Trennung vom etwa beigemengten Kohlenwasserstoff mittels Quecksilberacetat versucht. Aus der dabei erhaltenen Doppelverbindung konnte so tatsächlich ein Körper regeneriert werden, dessen Pikrat wesentlich leichter in annähernd analysenreinen Zustand gebracht werden konnte und das wieder auf die Formel $C_{14}H_{18}S$ des Grundkörpers hinweist. Der sich nicht mit Quecksilberacetat verbindende Teil lieferte *Eudalin-pikrat.* Die Ausbeute an letzterem betrug so nur wenige Zehntel Procent.

Wird dagegen das Elemen nach der Methode von Diels[1]) mit Selen dehydriert, so bildet sich kein selenhaltiges Reaktionsprodukt, sondern neben einem tief rötlich-blau gefärbten noch unbekannten Azulen[2]) entstand in etwa 15-proc. Ausbeute Eudalin. Wird der nicht dehydrierte Anteil des

[1]) Diels u. Karstens, B. **60**, 2323 (1927); Diels, Gädke u. Körding, A. **459**, 1 (1927).

[2]) Über dieses Azulen soll in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Digitized by Google

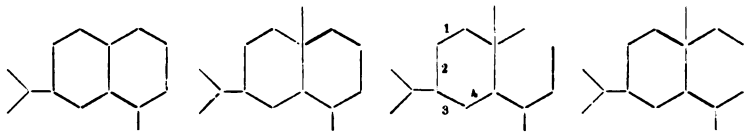
Elemens einer nochmaligen Einwirkung von Selen unterworfen, so erhält man daraus wieder die gleiche Ausbeute, so daß man die Gesamtmenge des zu gewinnenden Eudalins auf etwa 25 Proc. schätzen kann. Das Eudalin wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats identifiziert. Ferner wurde daraus durch Oxydation mit Ferricyankalium die *Naphtalin-1,7-dicarbonsäure* hergestellt. Es sei noch betont, daß auch aus dem Phenylurethan nach Glichitch (vgl. darüber weiter unten) regeneriertes Elemol beim Dehydrieren mit Selen Azulen und Eudalin gab.

Es folgt daraus, daß das Elemol den Eudalin-Typus aufweist. Von den beiden Ringen des letzteren ist der die Isopropylgruppe tragende als solcher im Elemol anwesend, während der zweite an einer Stelle geöffnet sein muß. Um in dieser Richtung weiteren Aufschluß zu erhalten, wurde versucht, das Tetrahydro-elemen katalytisch zu dehydrieren, um durch Oxydation des etwa entstehenden Benzolkohlenwasserstoffs die Zahl und die Stellung der Seitenketten des Elemols ausfindig zu machen. Bei Anwendung der gleichen Apparatur und des gleichen Katalysators, die bei der glatt verlaufenden Dehydrierung des hydrierten Zingiberens und Bisabolens[1]) benützt worden waren, ließ sich jedoch aus Tetrahydroelemen keine Wasserstoffabspaltung erreichen. Da der gleiche Katalysator nach dem Überleiten des Tetrahydroelemens noch für die Dehydrierung des Hexahydro-zingiberens aktiv war, so konnte man geneigt sein anzunehmen, daß die Dehydrierung des Elemol-Gerüstes durch die Anwesenheit eines quartären Kohlenstoffatoms gehindert sei. Eine solche Bindungsart würde folgen, wenn sich das 15. Kohlenstoffatom des Elemols, welches im Eudalin-Gerüst (Schema XI) nicht enthalten ist, an dem gleichen Platz befinden würde, wo es auch bei den anderen Verbindungen vom Eudalin-Typus entweder nachgewiesen wurde oder doch angenommen wird. Nachgewiesen ist dieser Bindungsort des 15. Kohlenstoffatoms bisher nur beim

[1]) **Ruzicka u. van Veen, A. 468, 153 (1929).**

Digitized by Google

α-Santalen und beim Selinen[1]) (Schema XII). Allgemein angenommen wird dieser Bindungsort von uns für alle Vertreter des Eudalin-Typus auf Grund der Analogien im Bau des Kohlenstoffgerüstes der Sesquiterpene. Von den so für Elemol möglichen Kohlenstoffgerüsten sind besonders XIII und XIV in Betracht zu ziehen, da sich dieselben in drei Isoprenreste zerlegen lassen.



XI XII XIII XIV

2. Lage der Hydroxylgruppe und Gliederzahl des Ringes.

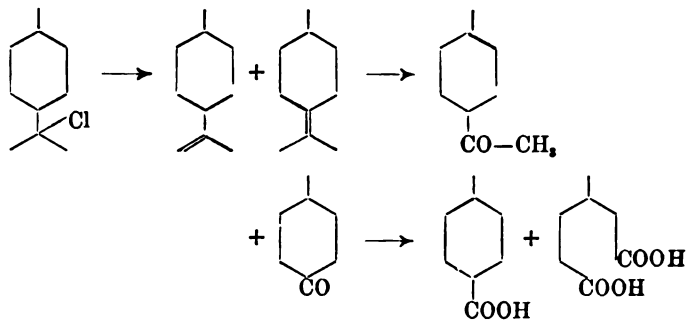
Um zwischen den beiden Formeln I und II des Elemols entscheiden zu können, wurde die Wasserabspaltung aus Tetrahydro-elemol nach verschiedenen anderen Methoden durchgeführt in der Hoffnung, daß aus einem Alkohol mit extracyclischer Lage der Hydroxylgruppe ein Tetrahydroelemen mit einer Isopropenylgruppe (vgl. Formel X) entstehen könnte, woraus dann bei der Ozonisation das entsprechende eine Acetylgruppe enthaltende Keton gebildet werden sollte. Die befolgten Methoden der Wasserabspaltung waren folgende: Erhitzen des Tetrahydro-elemols mit Äthylmagnesiumbromid; Kochen des Chlorids aus Tetrahydroelemol mit methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Chlorids mit Anilin. Bei allen diesen Versuchen wurde nach der Ozonisation des erhaltenen Kohlenwasserstoffs immer nur das bei 169° schmelzende Semicarbazon des Ketons VII erhalten. Es ist allerdings noch möglich, daß das Acetylketon dennoch beigemengt ist, aber ein amorphes Semicarbazon gibt.

Im Anschluß an dieses Ergebnis wurden noch die Produkte der Chlorwasserstoffabspaltung aus 4-Chlor-menthan und aus 8-Chlormenthan ozonisiert. Der Kohlenwasserstoff, der beim Erhitzen des 8-Chlormenthans mit Anilin entsteht, gibt bei der Spaltung des Ozonids neben

[1]) Vgl. darüber Helv. **5**, 926 (1922); **6**, 846 (1923).

Digitized by Google

Formaldehyd und Aceton ein Ketongemisch, woraus durch Oxydation mit Bromlauge β-Methyl-adipinsäure und Hexahydro-p-toluylsäure gebildet wird, was also auf Abspaltung des Chlors in 2 Richtungen hindeutet:



Der Kohlenwasserstoff, der bei der Chlorwasserstoffabspaltung aus 8-Chlor-menthan mit methylalkoholischem Kali entstanden ist, gab sonst das gleiche Resultat mit dem einen Unterschiede, daß die von der Terpinolen-Form herrührenden Spaltprodukte dabei in verhältnismäßig größerer Menge entstanden waren.

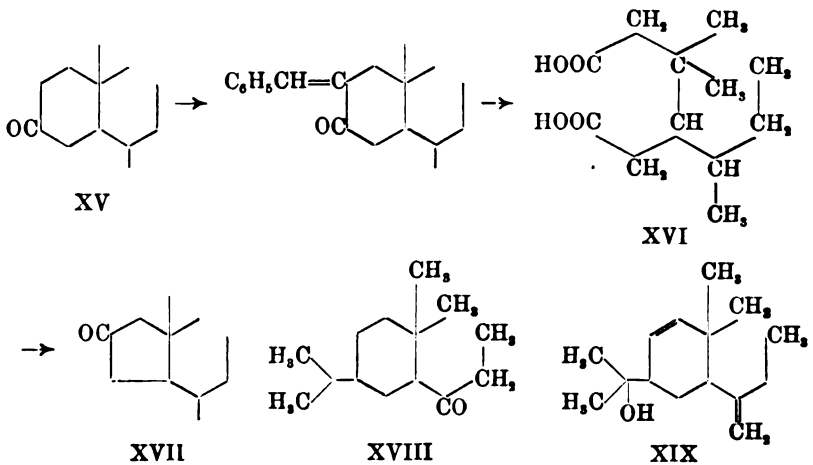
Das durch Erhitzen des 4-Oxy-menthans mit Ameisensäure gebildete Menthen gibt bei der Ozonisation weder Formaldehyd noch Aceton, also ging die Wasserabspaltung wohl so gut wie vollständig in den Ring. Beim Erhitzen des 4-Chlor-menthans mit methylalkoholischem Kali wird dagegen eine beträchtliche Menge der Terpinolen-Form gebildet, denn bei der Ozonisation des Kohlenwasserstoffs wurden sowohl Aceton wie auch 1-Methyl-cyclohexanon-4 erhalten.

Es wurde dann weiter versucht, eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Lagen der Hydroxylgruppe zu erzielen durch einen Vergleich der Reaktionsfähigkeit derselben im Elemol bzw. im Tetrahydro-elemol mit der bei zwei bekannten Alkoholen, die analog der Formel I und II gebaut sind. Dazu wurden das 8-Oxy- und das 4-Oxy-menthan gewählt. Es zeigte sich, daß das 8-Oxy-menthan ähnlich leicht wie Elemol bzw. Tetrahydro-elemol in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid ein Benzoat gibt (zu etwa 80 Proc.), während das 4-Oxy-menthan nur zu etwa 10—20 Proc. reagiert. Da nicht einzusehen ist, warum ein Elemol der Formel I (bzw. das analoge Tetrahydro-Derivat), das noch mehr Seitenketten besitzt als die Menthanole, leichter reagieren sollte als das 4-Oxy-menthan, so wird

Digitized by Google

man vorläufig gezwungen, die Formel II für das Elemol anzunehmen.

Schließlich seien hier noch Resultate des weiteren Abbaus des Ketons VII erwähnt, die dafür sprechen, daß dessen Ring mindestens ein Sechsring ist. Dieses Keton gibt mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali leicht eine Benzylidenverbindung, woraus (nach der Ozonisation und Fraktionierung der aus den sauren Abbauprodukten hergestellten Ester) der Diester einer Säure $C_{12}H_{22}O_4$ isoliert wurde. Dieser Ester gab bei der Cyclisierung mit Natrium und Verseifung des Ketoesters ein Keton $C_{11}H_{20}O$, das durch ein bei 208° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert wurde. Das gleiche Semicarbazon wurde auch erhalten aus dem Keton, das aus dem Diester der Säure $C_{12}H_{22}O_4$ (einleitend erwähnt unter Formel IX) gebildet war, die ihre Entstehung der Oxydation der Ketosäure VIII verdankt. Bei Annahme des Kohlenstoffgerüstes XIII für Elemol[1]) würde dem Keton VII die Formel XV zukommen, der Dicarbonsäure die Formel XVI und dem daraus schließlich erhaltenen Keton die Formel XVII.



XV XVI XVII XVIII XIX

Das Keton XVII wurde weiter über die Benzyliden-

[1]) Dessen große Wahrscheinlichkeit noch weiter unten gestützt wird.

Digitized by Google

verbindung in der beschriebenen Weise abgebaut. Die dabei entstehende Säure, wovon bisher nur eine geringe Menge gewonnen werden konnte, zeigte eine sehr geringe Neigung zum Krystallisieren, so daß der Abbau vorläufig an dieser Stelle abgebrochen wurde.

3. Lage der Doppelbindungen und weitere Beiträge zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüstes.

Die Lage der extracyclischen Doppelbindung konnte genau festgestellt werden durch weitere Verfolgung des einleitend unter a) erwähnten Abbaus des Elemols mittels Ozon. Der erhaltene einfach ungesättigte Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ (II) wurde katalytisch hydriert, dann mit Ameisensäure Wasser abgespalten und das ungesättigte Keton $C_{14}H_{24}O$ wieder katalytisch hydriert. So wird ein gesättigtes monocyclisches Keton $C_{14}H_{26}O$ erhalten, das durch sein Semicarbazon (Schmelzp. 172°) und das Pikrat der Aminoguanidinverbindung (Schmelzp. 145°) charakterisiert wurde. Das gleiche Keton kann man auf einem kürzeren Weg gewinnen, wenn man aus dem ungesättigten Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ Wasser abspaltet und das entstandene zweifach ungesättigte Keton $C_{14}H_{22}O$ katalytisch hydriert. Da aber letztere Hydrierung sehr langsam verläuft, scheint uns der erstere, wenn auch längere Weg, für die Herstellung des gesättigten Ketons zweckmäßiger zu sein.

Die Benzylidenverbindung des Ketons $C_{14}H_{26}O$ liefert bei der Ozonisation eine Säure $C_{12}H_{22}O_2$ und Essigsäure. Letztere wurde als Anilid charakterisiert, während die erstere Säure flüssig ist und keine krystallisierten Derivate lieferte. Unter Berücksichtigung der für Elemol in Betracht kommenden Kohlenstoffgerüste gelangt man so zur Formel XVIII für das Keton $C_{14}H_{26}O$.

Es war bisher nicht möglich, auf Grund von Abbauprodukten genaue Auskunft über die Lage der zweiten Doppelbindung des Elemols zu gewinnen, dagegen ließ sich deren Bindungsort indirekt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ermitteln. Eine extracyclische Lage dieser Doppelbindung ist nicht möglich, da für eine solche nur die längere

Digitized by Google

Seitenkette in Betracht käme, wo sich schon die erste Doppelbindung befindet. Nun weisen aber die Eigenschaften des Elemens darauf hin, daß es keine aliphatische konjugierte Doppelbindung enthält. Schon Semmler und Futung Liao[1]) zogen aus der Beständigkeit von Elemol gegen Natrium und Alkohol die Schlußfolgerung, daß darin keine konjugierte Doppelbindung vorkommen könne. Wir stellten fest, daß Elemen auch von Natrium und Amylalkohol nicht verändert wird, möchten aber darauf hinweisen, daß man daraus nicht unbedingt die Abwesenheit einer etwa im Ringe gelegenen konjugierten Doppelbindung folgern dürfe, wohl aber die einer aliphatischen. Auch der Umstand, daß Elemen mit Diazoessigester keine Kondensation in nennenswertem Umfange zeigt, spricht gegen das Vorhandensein einer in der Seitenkette gelegenen konjugierter Doppelbindung.[2])

So bleiben also nur die 4 Stellungen im Ringe, angezeichnet mit 1—4 im Formelschema XIII, als Bindungsort der zweiten Doppelbindung übrig. Davon scheidet 4 aus, da wir schon oben gezeigt hatten, daß im ungesättigten Ketonalkohol II der Ketogruppe keine Doppelbindung benachbart sein kann. Ferner sind die Lagen 2 und 3 auch ziemlich unwahrscheinlich, da in diesem Falle bei der Ozonisation des Elemens kein Aceton entstehen sollte, und wir haben seinerzeit dasselbe nachgewiesen.[3]) Man käme so zum Bindungsort 1 für die cyclische Doppelbindung und danach zur Formel XIX für Elemol.

Das Elemol ist der erste monocyclische Sesquiterpenalkohol vom Eudesmol-Typus. Es sind somit in allen 3 Gruppen der cyclischen Sesquiterpenverbindungen (der mono-, bi- sowie der tricyclischen) Vertreter der beiden Sesquiterpen-Typen, des Cadinen- und des Eudesmol-Typus bekannt geworden.

Aus dieser Formel ergibt sich für den einleitend als Spaltprodukt des Elemol-ozonids erwähnten Ketonalkohol

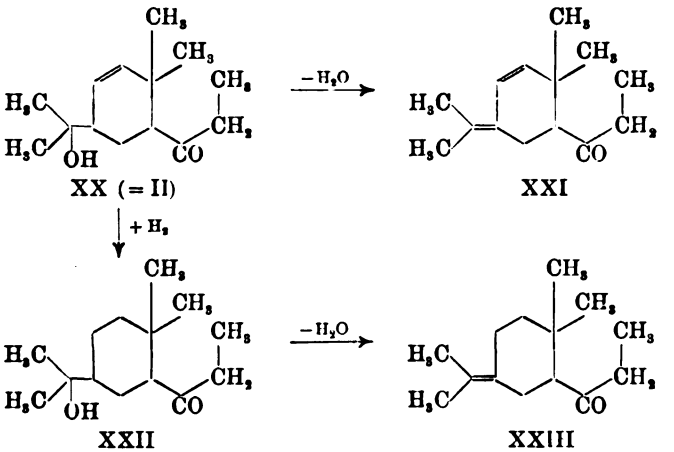
---

[1]) B. **49**, 797 (1916).
[2]) Vgl. dazu A. **468**, 148 (1929).
[3]) Helv. **9**, 851 (1926).

Digitized by Google

$C_{14}H_{24}O_2$ (abgekürzte Formel II) die genauere Formel XX und für die anderen daraus durch einfache Umsetzungen hergestellten und in diesem Abschnitt oben beschriebenen Umwandlungsprodukte die Formeln XXI—XXIII.[1])

Die Formel XIX fürs Elemol veranlaßte noch die Ausführung eines Versuchs, das dimethylierte Ringkohlenstoffatom in Form eines Abbauproduktes zu fassen. Zu diesem Zwecke wurde Elemen, um die Doppelbindungen womöglich in den Ring zu verschieben, energisch mit konzentrierter Ameisensäure gekocht und dann mit Kaliumpermanganat oxydiert. Als krystallinisches Abbauprodukt konnte dabei nur Oxalsäure gefaßt werden. Dimethylmalonsäure, deren Bildung möglich gewesen wäre, wurde nicht beobachtet. Es ist natürlich nicht sicher, ob bei dem Isomerisierungsversuch des Elemens die außerhalb des Ringes liegende Doppelbindung wirklich eine cyclische Lagerung eingenommen hat, weshalb dieser negative Versuch keine sichere Schlußfolgerung erlaubt.



Da die Lage der Ringdoppelbindung nur indirekt gefolgert werden konnte, versuchten wir durch vorsichtige

[1]) Es ist natürlich sehr wahrscheinlich, daß die ungesättigten Abbauprodukte aus Gemischen mit verschiedener Lage der Doppelbindungen bestehen.

Digitized by Google

katalytische Reduktion des Elemols nur die, vielleicht reaktionsfähigere, semicyclische Doppelbindung zu hydrieren und aus dem Abbau des so zu erwartenden Dihydro-elemols sichere Schlußfolgerungen bezüglich der Lage der darin noch enthaltenen cyclischen Doppelbindung zu ziehen.

Schon Jansch und Fantl[1]) glaubten bei der katalytischen Hydrierung des nicht über das Benzoat gereinigten Elemols ein einheitliches Dihydro-produkt erhalten zu haben, dem sie irrtümlicherweise[2]) die Struktur eines bicyclischen Alkohols zuschrieben. Semmler und Futung Liao[3]) erhielten dagegen sowohl aus dem durch Verseifung des Benzoats regenerierten wie auch aus dem nicht weiter chemisch vorbehandelten Elemol das Tetrahydro-derivat. Auch Ruzicka und Pfeiffer (a. a. O.) gewannen aus dem regenerierten Elemol das tetrahydrierte Produkt.

Bei wiederholten katalytischen Hydrierungen verschiedener Präparate machten wir die Erfahrung, daß sich nur solches Elemol leicht bis zur Tetrahydrostufe absättigen läßt, das über das Benzoat oder nach den neueren Angaben von Glichitch[4]) über das Phenylurethan gereinigt war. Die Hydrierungen von Präparaten des Elemols, die nur durch fraktionierte Destillation des Elemiöls gewonnen waren, gingen nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff nur sehr langsam weiter, so daß wir zunächst dachten, einen Weg zur Hydrierung von nur einer Doppelbindung gefunden zu haben. Die weitere Untersuchung dieses Produktes zeigte aber, daß hier ein Gemisch vorliegt (im experimentellen Teil als „halbhydriertes Elemol" bezeichnet), worin allerdings nicht das erwartete Dihydro-elemol, sondern das Isomere mit noch vorhandener extracyclischer Doppelbindung (Formel XXIV) vorherrscht, jedenfalls war es nicht möglich, die aus dem andern sich ableitenden Abbauprodukte zu isolieren.

Die neutralen Spaltprodukte des Ozonids des halbhydrierten Elemols bestehen aus einem unscharf siedenden

[1]) B. **56**, 1363 (1923). [2]) Vgl. darüber Helv. **9**, 841 (1926).
[3]) B. **49**, 794 1916); **50**, 1286 (1917).
[4]) Les Parfums de France 1926, 256.

Digitized by Google

Gemisch, das peroxydhaltig ist. Da darin auch Aldehydgruppen vorhanden sein konnten, wurde es bei verschiedenen Versuchen entweder mit Natronlauge gekocht, um die Peroxyde zu zersetzen, oder mit Kaliumpermanganat behandelt, um die Aldehyde zu Säuren zu oxydieren. Diese Behandlungen wurden bei anderen Versuchen auch nacheinander am gleichen Präparat ausgeführt und teilweise auch wiederholt. Nach allen diesen Behandlungen wurde stets aus der bei etwa 125—150° (0,3 mm) siedenden Mittelfraktion das gleiche bei 171° schmelzende Semicarbazon erhalten. Dasselbe entstand auch aus dem nicht mit Reagenzien vorbehandelten Spaltprodukt des Ozonids. Weiter wurde es auch aus einem im Nachlauf der neutralen Spaltprodukte auskrystallisierenden bei etwa 51° schmelzenden Körper gewonnen, der selbst wegen der geringen Menge und der leichten Löslichkeit nicht gereinigt werden konnte. Alle die erhaltenen Präparate des Semicarbazons sind nicht nur nach der Mischprobe identisch, sondern liefern auch die gleichen Analysenresultate, woraus sich aber keine plausible Formel berechnen ließ. Die aus demselben gewonnenen und weiter unten beschriebenen Spalt- und Umwandlungsprodukte zeigen jedoch, daß hier das verunreinigte Semicarbazon des Ketonalkohols XXII vorliegt, der schon oben bei der katalytischen Hydrierung des als Ozonisationsprodukt des Elemols auftretenden Ketonalkohols XX erhalten wurde. Merkwürdig ist nur die Tatsache, daß im letzteren Falle aus dem analysenreinen Produkt kein krystallisiertes Semicarbazon erhalten wurde.

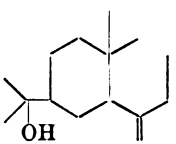
Das so aus Dihydro-elemol erhaltene 171°-Semicarbazon wurde mit Oxalsäure zerlegt. Dabei wird gleichzeitig Wasser abgespalten und man erhält das ungesättigte Keton XXIII, das schon oben als nicht genauer untersuchtes Zwischenprodukt bei der Umwandlung der Ozonisationsprodukte des Elemols erwähnt wurde. Das Keton selbst liegt zwar nach der Spaltung nicht in ganz reinem Zustand vor, es liefert aber ein ebenfalls bei 171° schmelzendes Semicarbazon, das bei wiederholten Herstellungen stets die gleichen Analysenwerte gab, die gut auf das Semi-

Digitized by Google

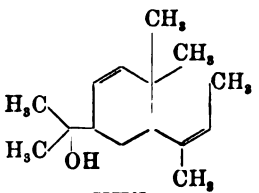
carbazon des Ketons XXIII stimmen. Das zur weiteren Charakterisierung aus dem Keton hergestellte Pikrat der Aminoguanidinverbindung schmilzt bei 145°. Die katalytische Hydrierung des Ketons XXIII führt zum gesättigten Körper XVIII, der analysenrein erhalten wurde und wieder ein bei 171° schmelzendes Semicarbazon und ein bei 145° schmelzendes Pikrat der Aminoguanidinverbindung liefert, genau wie es auch ausgehend vom aus Elemol gewonnenen Keton XVIII der Fall war. Die Gleichheit der Schmelzpunkte der Derivate der verschiedenen Abbaustufen war natürlich anfangs einer raschen Aufklärung der ganzen Verhältnisse nicht besonders förderlich.

4. Zur Frage der Einheitlichkeit des Elemols.

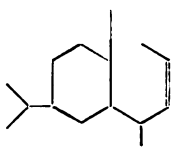
Es wurden auch die flüchtigen Spaltprodukte der Ozonisation des halbhydrierten Elemols untersucht. Dabei konnten mittels der Dimedon-Verbindung Formaldehyd und Acetaldehyd nachgewiesen werden. Die Bildung des ersteren ist natürlich aus XIX zu erwarten. Dagegen legt das Auftreten des Acetaldehyds die Frage nahe, ob nicht im Elemol neben der β-Form XIX auch die α-Form XXV enthalten sei. Es wäre dann allerdings bei der Ozonisation die Bildung eines Ketonalkohols mit 13 Kohlenstoffatomen zu erwarten.



XXIV



XXV



XXVI

Ein solcher wurde zwar nicht nachgewiesen, aber dessen Anwesenheit im Gemisch der Spaltprodukte ist nicht ausgeschlossen. Man könnte nun versucht sein, allein aus der Bildung des Acetaldehyds auf die Anwesenheit der α-Form zu schließen. Dies wäre aber nur dann erlaubt, wenn man die Sicherheit besäße, daß das Elemol ein Gemisch ist von Verbindungen mit genau gleichem Kohlenstoffgerüst. Gegen eine solche Sicherheit spricht aber ein anderes Spaltprodukt,

Digitized by Google

das bei der Ozonisation des halbhydrierten Elemols beobachtet wurde.

Es bildet sich dabei ein Gemisch saurer Produkte, sowohl bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasser als auch bei der oben schon erwähnten Behandlung der neutralen Spaltprodukte mit kochender Natronlauge und mit Kaliumpermanganat. In allen Fällen krystallisiert ein kleiner Teil des erhaltenen Säuregemisches. Das Produkt schmilzt nach der Reinigung durch Umkrystallisieren bei 145° und besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O_3$. Daß hier eine cyclische, und zwar wohl eine γ- oder δ- (oder vielleicht ε-)Oxysäure vorliegt, folgt aus der Bildung eines bei 37° schmelzenden Lactons $C_{13}H_{22}O_2$ beim Erhitzen derselben mit Ameisensäure. Beim Verseifen des Lactons mit Natronlauge wird nicht mehr die ursprüngliche Oxysäure zurückgebildet, sondern es entsteht eine bei 118° schmelzende wohl isomere Säure, die aber nicht in analysenreinem Zustand gewonnen werden konnte, da sie viel leichter (schon bei Umkrystallisieren) ins Lacton übergeht als die Ausgangssäure. Auch aus einem halbhydrierten Elemol, das aus dem nach Glichitch durch Verseifung des Phenylurethans gereinigten Elemol gewonnen war, wird die gleiche Oxysäure erhalten.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß der Acetaldehyd neben diesem sauren, 13 Kohlenstoffatome enthaltenden Abbauprodukt aus dem gleichen Ausgangskörper entsteht. So viel scheint jedenfalls wahrscheinlich zu sein, daß dem Elemol der Formel XIX ein Alkohol mit anderem Kohlenstoffgerüst beigemengt sein muß, über dessen Konstitution man vorläufig allerdings nur wenig Anhaltspunkte besitzt.

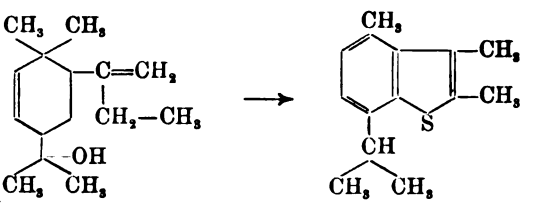
Man könnte versucht sein, unter Beibehaltung des Eudesmol-Typus für diesen unbekannten Alkohol das Kohlenstoffgerüst entsprechend dem Schema XXVI in Erwägung zu ziehen. Daraus würde sich bei Lagerung der extracyclischen Doppelbindung, wie sie in diesem Schema angedeutet ist, die Bildung von Acetaldehyd und der Oxysäure $C_{13}H_{24}O_3$ gut erklären lassen. Im Einklang mit einem solchen Kohlenstoffgerüst würde ferner auch das Resultat

Digitized by Google

der Oxydation des Elemols (über das Benzoat gereinigt) mit Braunstein und Schwefelsäure stehen. Es wurde dabei Trimellithsäure erhalten, was auf eine Verteilung der Substituenten im Elemol in 1,2,4-Stellung hinweisen würde. Man muß es aber auf Grund der Erfahrungen, die früher mit dieser Oxydationsmethode gemacht wurden [1]), offen lassen, ob die Trimellithsäure nicht vielleicht einer anderen Entstehungsart ihre Bildung zu verdanken hat als einem reinen dehydrierenden Abbau irgendeines im Rohelemol enthaltenen Alkohols. Unsicher bleibt es ferner auch, ob Trimellithsäure aus einem Kohlenstoffgerüst der Formel XIX entstehen kann, da man noch keine Erfahrungen darüber hat, wie sich derartige Verbindungen beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure verhalten.

Die Abbauprodukte, die sich mit der Formel XIX und dem derselben zugrunde liegenden Kohlenstoffgerüst nicht oder nur schwer in Einklang bringen lassen, nötigen uns auch zu einer gewissen Reserve bezüglich dieser Formel. Sie kann natürlich nur dann die wirkliche Formel eines der im Elemolgemische enthaltenen Alkohole sein, wenn das Eudalin und die Abbauprodukte, die zur Aufstellung der Formel XIX führten, wirklich aus dem gleichen Molekül entstanden sind. Es besteht dafür wohl eine gewisse Wahrscheinlichkeit, aber eine volle Sicherheit besitzt man in dieser Beziehung nicht.

Schließlich sei nochmals auf das obenerwähnte vermutliche Thionaphten $C_{14}H_{18}S$ eingegangen, das beim Dehydrieren des Elemols mit Schwefel entsteht. Dessen Bildung könnte man, ausgehend von der Formel XIX des Elemols durch folgende Gleichung erklären [2]):

XIX 

[1]) Helv. **6**, 1077 (1923); **10**, 915 (1927).

[2]) Natürlich wieder nur mit der eben für die Konstitution des Elemols hervorgehobenen Reserve.

Digitized by Google

Es ist unsere Absicht, die hier aufgestellte Formel des Elemols durch Versuche zur Synthese einiger der Abbau- und Umwandlungsprodukte weiter zu prüfen.

Experimenteller Teil.

A. Elemol und Elemen.

Dehydrierung des Elemens mit Schwefel.

Aus der Fraktion vom Siedep. 142—145° (12 mm) des Manila-Elemiöls[1]) wurde durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit 95-proc. Ameisensäure Elemen hergestellt und davon 70 g mit 40 g Schwefel erhitzt. Schon bei 160° beginnt die Reaktion, die bei 180° ziemlich heftig wird. Durch allmähliches Steigern der Temperatur bis auf 250° wird die Umsetzung beendigt. Das Vakuumdestillat ist hellgelb. Aus den 9 g der Fraktion vom Siedep. 130—165° (12 mm) werden fast 3 g Pikrat erhalten, das nach 2 maligem Umkrystallisieren unscharf bei 110° schmolz. Ein analoges Resultat wurde erhalten beim Dehydrieren des Elemens mit Antimonpentasulfid, das weniger heftig als Schwefel reagiert.

Trennung des Eudalins vom Thionaphtenderivat.[2]) Aus dem ganzen oben gewonnenen Pikrat (einschließlich das aus der Mutterlauge) wurde durch Behandeln mit Ammoniak und Äther das Gemisch der Dehydrierungsprodukte regeneriert. 1,9 g davon werden zu einer kochenden Lösung von 4 g Quecksilberacetat und wenig Eisessig in der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge Alkohol zugefügt. Nach dem Zusatz von wenig Wasser wird abgekühlt, der Niederschlag filtriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrat konnte durch Abdestillieren der Hälfte des Alkohols noch etwas der Quecksilberacetat-Doppelverbindung gewonnen werden.

Aus der *alkoholischen Mutterlauge* wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels, Versetzen mit Wasser und Aufnehmen in Äther der nicht mit Quecksilberacetat nieder-

[1]) Dasselbe verdanken wir der Firma Schimmel & Co. in Miltitz.
[2]) Bezdrik, Friedländer u. Koeniger, B. 41, 233 (1908).

Digitized by Google

geschlagene Teil der Dehydrierungsprodukte isoliert. Die erhaltenen 0,15 g wurden durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats (90—91°) als *Eudalin* identifiziert. Ein Kontrollversuch zeigte, daß Eudalin, auf dieselbe Weise mit Quecksilberacetat behandelt keinen Niederschlag gibt.

Die *Quecksilberacetat-Verbindung* wurde durch Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wasserdampfdestillation zerlegt. Die 1,0 g des aus dem Destillat isolierten Öls gaben quantitativ das bei 110—111° schmelzende Pikrat, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

4,975, 5,022 mg Subst.: 9,680, 9,805 mg CO_2, 1,90, 1,96 mg H_2O. — 2,102, 2,191 mg Subst.: 0,179, 0,186 ccm N (21°, 771 mm). — 7,135, 8,215 mg Subst.: 3,800, 4,445 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{18}S.C_6H_3O_7N_3$

Ber.	C 53,69	H 4,70	N 9,40	S 7,16
Gef.	„ 53,11, 53,25	„ 4,27, 4,37	„ 10,02, 10,00	„ 7,31, 7,43.

Das Molekulargewicht des Pikrats wurde durch Titration bestimmt.[1]) Die Substanz wurde mit je 10 ccm Wasser und Äther übergossen und in Gegenwart von Phenolphtalein mit Bariumhydroxyd titriert. Zum Vergleich wurden Cadalin- und Retenpikrat in der gleichen Weise mit gutem Erfolge titriert.

0,1992 g Subst. verbr. 19,33 ccm $^1/_{42,7}$ n-Bariumhydroxydlösung.
Mol.-Gew. Ber. 447 Gef. 440.

Dehydrierung des Elemens mit Selen.

30 g Elemen wurden nach den Angaben von Diels und Karstens[2]) mit Selen dehydriert. Die Reaktion beginnt bei etwa 220° und wurde durch langsames Steigern der Temperatur bis 280° und 75 stündiges Erhitzen beendigt. Nach dem Ausziehen des Reaktionsgemisches mit Äther und Vakuumdestillation des Extraktes erhielt man folgende Fraktionen (12 mm): 100—120° 10 g, 120—140° 4 g, 140 bis 160° 13 g. Die beiden höheren Fraktionen waren tiefblau gefärbt. Die tiefst siedende war dagegen farblos und lieferte bei sorgfältiger fraktionierter Destillation Anteile, die schon unterhalb 100° (12 mm), also tiefer als Elemen, sieden und sich bei kräftigem Schütteln mit Luft blau

[1]) Vgl. darüber Helv. **6**, 691 (1923). [2]) B. **60**, 2323 (1927).

Digitized by Google

färben. Bei nochmaligem Dehydrieren der tiefer siedenden Anteile erhält man wieder die höher siedenden blauen Fraktionen in derselben Ausbeute als ausgehend vom Elemen.

Alle blau gefärbten Anteile werden in Petroläther-lösung unter starker Kühlung durch Behandeln mit Phosphorsäure[1]) von dem Azulen befreit. Über dieses Azulen soll in einer späteren Abhandlung im Zusammenhang mit anderen Azulen berichtet werden. Die farblose Petroläther-lösung wurde nach dem Schütteln mit Natronlauge verdampft und die 25 g Rückstand mit 8 g Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt. Die erhaltenen 9 g Pikrat schmelzen schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 88—89°. Weiteres Umkrystallisieren erhöhte den Schmelzpunkt rasch auf 91°. Mit Eudalin-pikrat gemischt, bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Das aus dem Pikrat regenerierte Öl siedet bei 140—143° (12 mm) $d_4^{15} = 0{,}9797$, $n_D^{15} = 1{,}5768$; diese Konstanten zeigen also eine für das nur wenig gereinigte Produkt befriedigende Übereinstimmung mit denen des Eudalins. Da bei der analogen Dehydrierung des Elemens mit Schwefel in der Hauptsache das Thionaphtenderivat entstanden war, wurde das obige Eudalin nach der Methode von Bauer[2]) auf seinen Selengehalt geprüft. Es konnten dabei höchstens ganz geringe Spuren Selen nachgewiesen werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus obigem Eudalin auch das Styphnat hergestellt (Schmelzpunkt und Mischprobe 118°). Ferner wurde durch Oxydation mit rotem Blutlaugensalz nach Weissgerber und Kruber[3]) daraus die bei 265° schmelzende 1,7-Naphtalindicarbonsäure bereitet.[4])

Regenerierung des Elemols aus dem Phenylurethan.

270 g der Elemolfraktion vom Siedep. 142—145° (12 mm) wurden mit 150 g Phenylisocyanat gemischt. Nach einigen Wochen beginnt reichliche Krystallbildung. Nachdem das Gemisch 7 Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde noch 8 Stunden auf 35°

[1]) Helv. 9, 133 (1926). [2]) B. 48, 507 (1915).

[3]) B. 52, 352 (1919); vgl. dazu auch Helv. 10, 918 (1927).

[4]) Diese Säure wurde früher, allerdings weniger glatt, durch Oxydation des Eudalins mit Salpetersäure gewonnen.

Digitized by Google

erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die halbflüssige Masse mit tiefsiedendem Petroläther verrieben und das ungelöste Produkt abfiltriert. Sowohl die im Petroläther gelöste Substanz wie auch das ungelöste wurde separat mit Wasser am kochenden Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Phenylisocyanat vollständig in Diphenylharnstoff umzuwandeln. Aus dem petrolätherlöslichen Anteil konnte man dabei außer Diphenylharnstoff nur Elemen und andere ölige Produkte erhalten. Der feste Anteil bestand schon aus fast reinem Phenylurethan, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 112—113° schmolz, entsprechend den Angaben von Glichitch.[1])

Die erhaltenen 210 g des Phenylurethans wurden durch 8stündiges Kochen mit einer Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd in 600 ccm Alkohol verseift. Aufgearbeitet wurde durch teilweises Abdestillieren des Alkohols, Fällen mit Wasser und Ausziehen mit Äther. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in tiefsiedendem Petroläther aufgenommen, wobei noch etwas Diphenylharnstoff ungelöst bleibt. Der in Petroläther lösliche Teil siedet fast vollständig bei 144—145° (15 mm) und erstarrt zu einer bei 51—52° schmelzenden Masse[2]) (95 g). $d_4^{15} = 0{,}9400$, $n_D^{15} = 1{,}5042$, M_D ber. für $C_{15}H_{26}O$ $|^{=}_{2}$ = 69,86, gef. = 70,03. Das so gereinigte Elemol schmilzt also 4—5° höher als das übers Benzoat gewonnene, dessen d (umgerechnet auf 15°) 0,937 beträgt.[3])

Über einige Umsetzungen des Elemols und Elemens.

Dehydrierende Oxydation. 22 g des übers Benzoat gereinigten Elemols wurden genau nach der Vorschrift, die von Ruzicka und Rudolph[4]) für die Oxydation des Menthens angegeben wird, mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert. Die über die Silbersalze veresterten sauren Oxydationsprodukte geben neben tiefsiedenden Fettsäureestern folgende Fraktionen (bei 0,3 mm): 1. 130—150° 0,45 g, 2. 150—160° 0,35 g, 3. 170—195° 0,6 g. Die tiefste Fraktion wurde durch 20stündiges Kochen mit 20-proc. Salzsäure verseift, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Aceton–Benzol umkrystallisiert. Man erhielt so 0,35 g Trimellithsäure, die bei 226° schmilzt und mit einem bei 228° schmelzenden Präparat dieser Säure keine Depression des Schmelzpunktes erleidet.

[1]) Les Parfums de France **1926**, 256.

[2]) Glichitch gibt für das noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Produkt einen Schmelzpunkt von 52,5° an.

[3]) Helv. **9**, 850 (1926). [4]) Helv. **10**, 919 (1927).

Digitized by Google

Behandlung von Elemen mit Natrium und Amylalkohol. 10 g Elemen, das durch 1 stündiges Kochen von Elemol mit Ameisensäure hergestellt war, wurde mit 15 g Natrium versetzt und dazu unter Erwärmen im Ölbade von 120—200° allmählich 200 ccm Amylalkohol zugefügt. Das regenerierte Sesquiterpen wurde wiederholt über Natrium destilliert und ist auf Grund der Konstanten (z. B. $d_4^{18} = 0{,}865$) unverändertes Elemen.

Elemen und Diazoessigester. 10 g Elemen, hergestellt wie oben, wurden mit 5 g Diazoessigester 100 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Beim fraktionierten Destillieren werden etwa 8 g Elemen zurückgewonnen und 1,5 g eines bei 145—160° (0,3 mm) siedenden Produktes erhalten. Das regenerierte Elemen lieferte bei nochmaligem analogen Behandeln mit Diazoessigester 1,1 g Kondensationsprodukt. Beim Verseifen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge wird eine dickflüssige Säure erhalten, die langsam zu krystallisieren beginnt, aber wegen zu geringer Menge nicht eingehender untersucht werden konnte. Es bleibt daher auch unsicher, ob das beobachtete Reaktionsprodukt aus Elemen gebildet war.

Elemen und Permanganat. 15 g Elemen, das 8 Stunden mit 90-proc. Ameisensäure gekocht war, wurden in 500 ccm Wasser suspendiert. Dazu wurde fein gepulvertes Kaliumpermanganat in Portionen von 15 g unter Wasserkühlung zugefügt und jeweils bis zum vollständigen Verbrauch der zugefügten Permanganatmenge geschüttelt. Nachdem im ganzen 100 g des Oxydationsmittels aufgebraucht waren, filtrierte man vom Braunstein ab und extrahierte die neutralen Produkte mit Äther. Die erhaltenen 1 g waren ölig und wurden nicht weiter untersucht. Die nach dem Ansäuern und Extrahieren gewonnenen Säuren bestanden aus Oxalsäure und amorphen Anteilen. Letztere gaben beim nochmaligen Oxydieren mit Kaliumpermanganat wieder nur Oxalsäure als krystallisiertes Produkt.

Katalytische Hydrierung des Elemols.

Als Lösungsmittel wurden dabei Essigester und Cyclohexan mit dem gleichen Erfolg gebraucht.

Elemol, das nicht über das Benzoat gereinigt ist, war auch nach unter den größten Vorsichtsmaßregeln ausgeführten wiederholten Destillationen und Anwendung sehr aktiver Platinschwarz- und Platinoxyd-katalysatoren nicht vollständig bis zu reinem Tetrahydro-elemol zu hydrieren. 1 Mol Wasserstoff wird dabei gewöhnlich leicht aufgenommen, besonders, wenn man auf etwa 50—60° erwärmt, vom zweiten Mol werden nur etwa $^3/_4$ verbraucht und das erhaltene Produkt ist noch etwas ungesättigt gegen Brom und Tetranitromethan.

Wird dagegen übers Benzoat gereinigtes Elemol benützt, so kann in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ruzicka und

Digitized by Google

Pfeiffer[1]) kein besonderer Unterschied in der Hydrierung der beiden Doppelbindungen beobachtet werden. Ebenso wird auch das aus dem Phenylurethan regenerierte Elemol leicht bis zur Tetrahydrostufe hydriert.

Dihydro-elemol. Als solches sollen hier, wie auch weiter unten in dieser Arbeit, Präparate bezeichnet werden, die etwas mehr als 1 Mol Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung aufgenommen haben. Das Hydrierungsprodukt wurde noch über das Benzoat gereinigt. Der Siedepunkt liegt dann bei etwa 138° (12 mm), der Schmelzpunkt der völlig erstarrenden Masse bei 47°. Mit Elemol desselben Schmelzpunktes wird eine 5° betragende Depression beobachtet. $d_4^{15} = 0{,}934$, $n_D^{15} = 1{,}4925$, M_D ber. für $C_{15}H_{28}O$ $\overline{|}_1$ = 70,32, gef. = 69,64. Zur Charakterisierung wurde versucht, nach dem oben bei Elemol beschriebenen Verfahren ein Phenylurethan zu bereiten. Dieses krystallisierte jedoch nicht. Dagegen konnte ein *Naphtyl-urethan* gewonnen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 108° schmilzt.

4,890, 5,052 mg Subst.: 14,210, 14,690 mg CO_2, 4,04, 4,13 mg H_2O.

$C_{26}H_{35}O_2N$	Ber. C 79,4	H 8,9
	Gef. „ 79,29, 79,33	„ 9,25, 9,15.

Tetrahydroelemol lieferte dagegen weder mit Phenylisocyanat, noch mit Naphtylisocyanat, noch mit Cyansäure[2]) ein krystallisiertes Derivat.

Ozonisation des Elemols.

450 g der rohen Elemolfraktion vom Siedep. 142—145° (12 mm) wurden in Portionen von 20 g ozonisiert. Anfangs wurde nach der Vorschrift von Ruzicka und Pfeiffer in Petrolätherlösung unter Eiskühlung gearbeitet. Es zeigte sich dann aber, daß man mit gleichem Erfolge auch in Kohlenstofftetrachloridlösung ozonisieren kann. Man muß dabei auch mit Eis kühlen. Diese Methode hat den Vorteil der kürzeren Dauer, da der Petroläther durch Ozon teilweise oxydiert wird. Bei der Ozonisation in Kohlen-

[1]) Helv. **9**, 852 (1926).
[2]) Béhal, Bl. [4] **25**, 473 (1919).

Digitized by Google

stofftetrachlorid konnten auch die flüchtigen Ozonidspaltprodukte untersucht werden. Das erhaltene rohe p-Nitrophenylhydrazon schmolz schon direkt bei 155—160° und nach dem Umkrystallisieren bei 161°. Die Dimedonverbindung schmilzt bei 182°. Die beiden Verbindungen geben mit den entsprechenden Derivaten des Formaldehyds keine Depression des Schmelzpunktes.

1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-[methoäthylol-(4^1)]-cyclohexen-(5) (Formel II und XX). Die neutralen wasserunlöslichen Spaltprodukte des Ozonids lieferten bei mehrmaliger fraktionierter Destillation die bei 125—135° (0,3 mm) siedende Hauptfraktion; da Ruzicka und Pfeiffer einen etwas tieferen Siedepunkt beobachteten, wurde das Produkt zur Charakterisierung nochmals analysiert. Die Analysen stimmen gut auf die zu erwartende Formel, der geringe Siedepunktsunterschied (etwa 7°) ist wohl wenigstens teilweise auf die verschiedenen Bedingungen bei der Ausführung der Destillation zurückzuführen.

0,1110, 0,0765 g Subst.: 0,3056, 0,2108 g CO_2, 0,1059, 0,0744 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_2$	Ber.	C 74,91	H 10,83
	Gef.	„ 75,10, 75,15	„ 10,70, 10,81.

Das Umsetzungsprodukt dieses Oxyketons mit Semicarbazid blieb amorph, auch nachdem durch Wasserdampf geringe Mengen flüchtiger Produkte abdestilliert worden waren. Die Ketoverbindung war aus dem Semicarbazon durch 8 stündiges Erhitzen mit Oxalsäure nur teilweise zu regenerieren, leichter ging dies durch längeres Kochen mit 20-proc. Salzsäure, wobei jedoch gleichzeitig Wasserabspaltung und Bildung des Ketons $C_{14}H_{22}O$ stattfindet.

1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-[methoäthylol-(4^1)]-cyclohexan (Formel XXII). Durch katalytische Hydrierung des ungesättigten Oxyketons XX in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz wird bei schwachem Erwärmen in wenigen Stunden die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Eine Mittelfraktion vom Siedepunkt etwa 132° (0,3 mm) wurde analysiert.

Digitized by Google

0,1443 g Subst.: 0,3933 g CO_2 und 0,1480 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_2$	Ber. C 74,3	H 11,5
	Gef. „ 74,33	„ 11,32.

Auch hier wird ein amorphes Semicarbazon erhalten. Es wurde noch versucht, dieses gesättigte Oxyketon über die Benzylidenverbindung abzubauen nach der Methode, die unten beim Abbau der Benzylidenverbindung des Ketons $C_{14}H_{26}O$ beschrieben ist; es gelang dabei jedoch nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Wahrscheinlich fand schon bei der Herstellung und Verarbeiten der Benzylidenverbindung teilweise Wasserabspaltung statt, was bei der folgenden Ozonisation Abbau an 2 Stellen des Kohlenstoffgerüstes zur Folge hatte.

1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyl-cyclohexan (Formel XVIII). Dieses Keton wurde aus dem ungesättigten Oxyketon XX auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Man kann durch Erhitzen mit Ameisensäure daraus Wasser abspalten und das schon von Ruzicka und Pfeiffer beschriebene zweifach ungesättigte Keton $C_{14}H_{22}O$ (XXI) katalytisch hydrieren. Die erste Doppelbindung wird sehr leicht hydriert, die Aufnahme des zweiten Mols Wasserstoff machte jedoch merkwürdigerweise große Schwierigkeiten auch bei der Verarbeitung von verschiedenen Präparaten und wiederholter Reinigung des teilweise hydrierten Produktes durch sorgfältige Destillationen, ferner bei Anwendung von Platinoxyd nach Adams als Reduktionskatalysator. Etwas leichter war die Bereitung des gesättigten Ketons, wenn man vom gesättigten Oxyketon $C_{14}H_{26}O_2$ (XXII) ausging, zunächst durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen mit starker Ameisensäure Wasser abspaltet und das bei 125—135° (12 mm) siedende Keton $C_{14}H_{24}O$ (XXIII), das hier nicht näher untersucht wurde[1]), katalytisch hydriert. Es dauert auch hier oft tagelang, bis vollständige Hydrierung eingetreten war. Gearbeitet wurde in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinoxyd.

Das Semicarbazon des Ketons schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172°.

---

[1]) Dessen Semicarbazon $C_{15}H_{27}ON_3$ (Schmelzp. 171—172°) wurde erhalten ausgehend vom Dihydro-elemol durch Ozonisation, nachfolgende Oxydation mit Permanganat, Erhitzen mit Lauge und dann Wasserabspaltung mit Ameisensäure.

Digitized by Google

5,266, 5,210 mg Subst.: 12,990, 12,880 mg CO_2, 4,91, 4,81 mg H_2O. — 2,050, 2 300 mg Subst.: 0,279 ccm N (13°, 761 mm), 0,314 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{15}H_{29}ON_3$	Ber.	C 67,38	H 10,92	N 15,71
	Gef.	„ 67,29, 67,48	„ 10,45, 10,34	„ 16,27, 16,13.

Das Keton kann aus dem Semicarbazon durch mehrstündiges Kochen mit gesättigter Oxalsäurelösung regeneriert werden. Siedep. 131—133° (18 mm), $d_4^{15} = 0{,}9120$, $n_D^{15} = 1{,}4702$, M_D ber. für $C_{14}H_{26}O$: 64,60, gef. 64,23. Das gleiche Keton wurde auch bei der Ozonisation und weiterer Verarbeitung des Dihydro-elemols erhalten (vgl. S. 100).

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das *Pikrat der Aminoguanidinverbindung* des Ketons hergestellt. 0,2 g des Ketons werden mit 0,15 g Aminoguanidincarbonat und so viel verdünnter Salzsäure versetzt, als zur Auflösung des Carbonats nötig ist. Darauf wird durch Zufügen von Alkohol das Keton in Lösung gebracht und 5 Min. gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit 10-proc. Lauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit 0,2 g Pikrinsäure in methylalkoholischer Lösung einmal aufgekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert das gelbe Pikrat aus, wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist; andernfalls wird es zunächst als langsam erstarrendes Öl abgeschieden. Schmelzp. 145° nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

4,520, 4,794 mg Subst.: 8,435, 8,960 mg CO_2, 2,65, 2,86 mg H_2O.

$C_{21}H_{33}O_7N_7$	Ber.	C 50,89	H 6,70
	Gef.	„ 50,92, 50,99	„ 6,56, 6,68.

Abbau des 1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyl-cyclohexans (XVIII).

Der Abbau wurde über die Benzylidenverbindung durchgeführt. 5 g des Ketons wurden mit 5 g frisch destilliertem Benzaldehyd gemischt und unter Wasserkühlung eine Lösung von 2 g Natrium in 60 ccm Alkohol zugefügt. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Lösung zu einer gelatinösen Masse. Man ließ das Gemisch noch einige Tage stehen und arbeitete dann durch Aufnehmen mit Wasser und Petroläther auf. Das in Petroläther gelöste Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei der überschüssige Benzaldehyd und der nicht in Reaktion getretene Teil des Ketons übergehen,

Digitized by Google

während die Benzylidenverbindung des Ketons im Rückstand bleibt. Das zurückgewonnene Keton (etwa 1,5 g) wurde einer zweiten Kondensation unterzogen. Die schließlich erhaltene rohe Benzylidenverbindung wurde durch Schütteln mit Natronlauge von der beigemengten Benzoesäure befreit und dann im Hochvakuum destilliert. Es sieden dabei 3,8 g bei 175—180° (0,3 mm) als dickflüssiges, gelbes Öl.

0,1789, 0,1526 g Subst.: 0,5475, 0,4710 g CO_2, 0,1656, 0,1377 g H_2O.

$C_{21}H_{30}O$	Ber.	C 84,6	H 10,1
	Gef.	„ 84,02, 84,11	„ 10,28, 10,03.

Ozonisation in Eisessig. 2 g der Benzylidenverbindung wurden in Eisessiglösung ozonisiert und die Lösung unter schwachem Erwärmen mit 3 ccm einer 20-proc. Lösung von Chromtrioxyd in 50-proc. Essigsäure oxydiert. Die überschüssige Chromsäure wurde durch Zusatz von etwas Methylalkohol zerstört und dann destillierte man den Eisessig im Vakuum ab. Der Rest wurde in neutrale (0,7 g) und saure (2,1 g) Anteile getrennt. Letztere wurden durch Extrahieren im Extraktionsapparat gewonnen. Zur Trennung von der beigemengten Benzoesäure wurde das Säuregemisch über das Silbersalz in die Methylester übergeführt und daraus durch mehrmalige sorgfältige Fraktionierung eine bei 128—135° (12 mm) siedende Fraktion erhalten, deren Analysenwerte auf den Methylester der *1,1-Dimethyl-4-isopropyl-cyclohexan-2-carbonsäure* stimmen.

5,180, 5,106, 3,910 mg Subst.: 13,910, 13,740, 10,51 mg CO_2, 5,20, 5,15, 3,99 mg H_2O.

$C_{13}H_{24}O_2$	Ber.	C 73,50	H 11,36
	Gef.	„ 73,26, 73,42, 73,31	„ 11,24, 11,29, 11,42.

Da das nächst niedrige Homologe $C_{12}H_{22}O_2$ (Ber. C 72,7, H 11,1) und auch Benzoesäureester einen geringeren Kohlenstoffwert besitzen, scheint es auf Grund der Analysenresultate sehr wahrscheinlich, daß hier tatsächlich der Ester der Säure mit 12 Kohlenstoffatomen vorliegt.

Der Ester wurde durch Kochen mit 10-proc. alkoholischer Kalilauge verseift. Die erhaltene Säure, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde durch Kochen mit Thionylchlorid in Petroläther-

Digitized by Google

lösung ins Chlorid übergeführt, das bei 135° (12 mm) siedet und ein amorphes Amid liefert. Vom Toluidid wurden bei langem Stehen wohl etwas bei ungefähr 120° schmelzender Krystalle erhalten, deren Menge jedoch für eine Mikroanalyse zu gering war.

Ozonisation in Kohlenstofftetrachlorid. 4 g der Benzylidenverbindung wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit Ozon gesättigt und dann das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesaugt. Das Ozonid wurde durch Erhitzen mit Wasser zerlegt und das erhaltene Gemisch mit Alkali versetzt. Durch Ausschütteln mit Äther werden die neutralen Anteile entfernt, die alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum unter gelindem Erwärmen ganz eingedampft. Um die flüchtigen Säuren vollständig zu gewinnen, wurde zum Rückstand mehrmals Wasser zugesetzt und immer wieder zur Trockne verdampft. Aus dem im Rückstand bleibenden Säuregemisch wurde das Chlorid hergestellt, woraus wieder das bei 135° (12 mm) siedende Säurechlorid erhalten werden konnte, das auch in diesem Falle keine krystallisierten Derivate lieferte.

Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden mit Äther extrahiert und dann mit Thionylchlorid behandelt. Die Umsetzungsprodukte des Gemisches mit Anilin wurden vom überschüssigen Anilin befreit und dann zur Zerstörung des Thionylanilins 2 Tage mit 8-proc. Salzsäure geschüttelt. Das ungelöst gebliebene Produkt wurde mit Äther ausgezogen und im Hochvakuum destilliert. Das fast vollständig erstarrende Destillat wurde einigemal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, wonach man bei 112° schmelzende Blättchen erhielt, die nach der Mischprobe mit Acetanilid identisch waren.

B. Ozonisation des halbhydrierten Elemols.[1])

Untersuchung der flüchtigen Ozonid-Spaltprodukte des halbhydrierten Elemols.

20 g Dihydro-elemol wurden unter Eiskühlung in über Phosphorpentoxyd destilliertem *Kohlenstofftetrachlorid* ozoni-

[1]) Benützt wurde hier das oben beschriebene, mit etwas über 1 Mol Wasserstoff hydrierte Elemol, das wohl ein Gemisch von Hydrierungsprodukten darstellt.

Digitized by Google

siert, wobei sich das Ozonid teilweise als gelatinöse Masse abscheidet. Das Lösungsmittel wurde darauf im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und das zurückbleibende Ozonid durch Erhitzen mit Wasser gespalten. Dabei wurden die flüchtigen Produkte in einer Vorlage kondensiert. Eine Probe davon gab mit p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat ein unscharf zwischen etwa 125—135° schmelzendes Hydrazongemisch, woraus sich beim Umkrystallisieren kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Die Hauptmenge wurde daher mit Dimedon behandelt und das Reaktionsprodukt, das unscharf zwischen etwa 125—142° schmolz, nach der Methode von Vorländer[1]) mit Eisessig erhitzt. Das in Alkali unlösliche Umsetzungsprodukt schmolz bei 170° und gab, mit der anhydrisierten Dimedonverbindung des *Acetaldehyds* gemischt, keine Schmelzpunktsdepression. Das in Alkali gelöste Umsetzungsprodukt wurde mit Salzsäure gefällt; die so erhaltene geringe Menge war identisch mit der Dimedonverbindung des *Formaldehyds.*

1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-[methoäthylol-(4[1])]-cyclohexen-(5) (XXII.) 25 g des Dihydroelemols wurden in *Petroläther-lösung* unter Eiskühlung ozonisiert. Nach Zusatz von Wasser wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 2 Stunden auf 110° erhitzt. Die hellbraun gefärbten Spaltprodukte wurden mit Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die sauren Anteile (= 3 g) wurden im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte ein Teil in Form feiner Nädelchen, die durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt wurden, wonach der Schmelzpunkt bei 145° liegt.[2]) Die neutralen Produkte (19 g) wurden im Vakuum destilliert. Neben einem von etwa 80—150° (12 mm) siedenden Vorlauf (0,4 g) erhält man 6 g eines dickflüssigen, fast gelatinösen, bei 135—150° (0,3 mm)

---

[1]) Vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, Leipzig 1916, S. 697.

[2]) Über die Säure vgl. weiter unten einen besonderen Abschnitt.

Digitized by Google

siedenden farblosen Öls und schließlich noch etwas Nachlauf. Die Hauptmenge blieb als Destillationsrest zurück.

Alle Fraktionen gaben mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung die Peroxydreaktion. Der Vorlauf lieferte mit Semicarbazid kein festes Umsetzungsprodukt. Die Hauptfraktion wurde nochmals in zwei Anteile zerlegt, deren Analysenwerte zwischen 70,8—71,5 Proc. C und 11,1 bis 11,3 Proc. H liegen (Ber. für $C_{14}H_{26}O_2$: C 74,3 H 11,5). Es liegt hier also ein Gemisch vor, wohl entstanden aus den zwei möglichen Dihydro-elemolen. Diese Hauptfraktion gab teilweise ein krystallisiertes Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171° schmilzt. Die Analysenwerte desselben, C 61,9, H 10,2, N 15,1 (Mittelwerte je zweier Analysen) weichen von denen für das Semicarbazon des Ketonalkohols XXII berechneten ($C_{15}H_{29}O_2N_3$ C 63,3, H 10,2, N 14,8) beträchtlich ab, stimmen aber auch auf keine andere plausible Formel. Es ist merkwürdig, daß das gleiche Semicarbazon auch bei verschiedener Variierung der Aufarbeitung der Ozonisationsprodukte des halbhydrierten Elemols erhalten wurde. Es waren dies die im folgenden kurz erwähnten Arbeitsmethoden (a—d).

a) Um die in den neutralen Fraktionen enthaltenen Peroxyde zu zerlegen, wurde das Gemisch der neutralen Ozonidspaltprodukte von einem anderen Versuch 1 Stunde *mit 5-proc. Natronlauge gekocht.* Dabei wird etwa 10 Proc. eines sauren Anteils gebildet, der beim Stehen teilweise erstarrt und die oben als direktes saures Ozonidspaltprodukt erwähnten Nädelchen vom Schmelzp. 145° liefert. Die Ausbeute an destillierbaren neutralen Anteilen wird durch diese Behandlung herabgesetzt. Aus der bei 130—145° (0,3 mm) siedenden Fraktion konnte wieder das bei 171° schmelzende Semicarbazon erhalten werden, das mit dem obigen Präparate nach der Mischprobe identisch ist.

b) Bei einem anderen Versuch wurden die neutralen Spaltprodukte des Ozonids zunächst mit *Kaliumpermanganat* oxydiert und dann noch mit *Natronlauge* erhitzt.

200 g halbhydriertes Elemol wurden in Portionen zu 20 g in Petroläther lösung ozonisiert. Erhalten 165 g neutraler und 25 g saurer Produkte. Die ersteren werden in reinem Aceton gelöst und unter Eiskühlung langsam mit soviel einer 4-proc. Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton und wenig Wasser versetzt, bis die Permanganatfarbe einige Zeit bestehen bleibt, wozu etwa 160 g dieses Oxydations-

Digitized by Google

mittels nötig waren. Beim Aufarbeiten erhält man wieder 24 g eines öligen Säuregemisches, woraus sich eine geringe Menge der 145°-Säure abscheidet. Die zurückgewonnenen neutralen Anteile werden zur Zerstörung der Peroxyde 1 Stunde mit 5-proc. Natronlauge gekocht, wobei wieder einige Gramm saurer Produkte gebildet werden, die geringe Mengen der krystallisierten Säure lieferten. Die bei der Destillation der neutralen Teile erhaltene Fraktion vom Siedep. 125—150° (0,3 mm) lieferte das Semicarbazon vom Schmelzp. 171° (Gef. C 62,0, H 10,1, N 15,1).

c) Behandelt man letztere Fraktion nochmals in der beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, wobei etwa 20 g des Oxydationsmittels verbraucht werden, so erhält man wieder kleine Mengen des Säuregemisches. Aus allen sauren Anteilen der Versuche b und c konnten 5 g der krystallisierten Säure gewonnen werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 145° schmilzt. Der neutrale Anteil (137 g) liefert nach zweimaligem Destillieren neben einem 12 g betragenden Vorlauf 115 g einer zwischen 125—150° (0,3 mm) siedenden Fraktion, die aus einem dicken, gelatinösen Öl besteht und wieder das bei 171° schmelzende Semicarbazon liefert.

d) Der über 150° (0,3 mm) bei allen diesen Versuchen auftretende Nachlauf wird nach langem Stehen teilweise fest. Durch Abpressen auf Ton ließen sich kleine Nädelchen gewinnen, die bei 51° schmelzen aber wohl infolge der leichten Löslichkeit aus einem Lösungsmittel nicht mehr krystallisiert erhalten werden konnten. Die durch Abpressen zwischen Filtrierpapier gereinigten Krystalle enthielten 71,2 Proc. C und 11,6 Proc. H. Sie geben keine Peroxydreaktion und liefern wieder das bei 171° schmelzende Semicarbazon (Gef. C 61,9, H 9,7). Die bei den verschiedenen Versuchen (a—d) erhaltenen Semicarbazone sind auch nach der Mischprobe identisch.

1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyliden-cyclohexan (XXIII).

Eine Vorprobe zeigte, daß beim Kochen der im vorigen Abschnitt unter c erwähnten Fraktion vom Siedep. 125 bis 150° (0,3 mm) mit 10-proc. Natronlauge der Siedepunkt sinkt. Es wurde daher die ganze Fraktion dieser Behandlung unterworfen, wonach der Siedepunkt auf 115—127° (0,3 mm) gesunken war. Eine bei etwa 125° siedende Mittelfraktion enthielt 78,9 Proc. C und 11,9 Proc. H. Nach nochmaligem 2stündigem Kochen mit 10-proc. Lauge sinkt der Siedepunkt weiter auf 130—140° (12 mm). Die Analysenwerte waren: C 78,8 Proc. und H 11,9 Proc. Bei beiden Umsetzungen mit Alkali waren nochmals geringe

Digitized by Google

Mengen saurer Produkte entstanden. Bei nochmaligem mehrstündigem Kochen mit 20-proc. Lauge ändert sich weder der Siedepunkt noch die Zusammensetzung. Neben der hier jeweils erwähnten Hauptfraktion blieb nach allen diesen Behandlungen ein leicht flüssiger Vorlauf und ein dickflüssiger, in den höchstsiedenden Anteilen ganz gelatinöser Nachlauf annähernd unverändert.

Da die Zusammensetzung der Hauptfraktion darauf hindeutet, daß hier ein Gemisch von Verbindungen vorliegt, die auf etwa 14 Kohlenstoffatome 1—2 Sauerstoffatome aufweisen (Ber. für $C_{14}H_{26}O_2$: C 74,3, H 11,5, für $C_{14}H_{24}O$ C 80,7, H 11,5), so konnte nach der energischen Behandlung mit Alkali, die den Peroxydsauerstoff entfernt hat, geschlossen werden, daß hier neben der Ketogruppe noch teilweise die ursprüngliche Hydroxylgruppe anwesend war. Um diese vollständig zu entfernen, wurden der Vorlauf und die Hauptfraktion gesondert $^1/_2$ Stunde mit der doppelten Menge 95-proc. Ameisensäure gekocht. Da danach beide Fraktionen denselben Siedepunkt hatten, wurden sie zusammen aufgearbeitet. Ein mittlerer, bei etwa 115° (12 mm) siedender Anteil der Hauptfraktion besitzt 81,2 Proc. C und 11,9 Proc. H. Diese Analysenwerte weisen also auf die Anwesentheit des 1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyliden-cyclohexans (XXIII) hin (Ber. für $C_{14}H_{24}O$: C 80,7, H 11,5).

Aus Produkten von drei verschiedenen Operationen dieser Art wurden jeweils Semicarbazone von verschiedenen Unterfraktionen des zwischen etwa 110—140° (12 mm) siedenden Hauptteils hergestellt. Alle diese Semicarbazone schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171—172° und geben, miteinander gemischt, keine Schmelzpunktsdepression. Auch die Analysenresultate der 3 Präparate stimmen annähernd überein (1—3).

1. 3,732, 5,097 mg Subst.: 9,250, 12,650 mg CO_2, 3,40, 4,57 mg H_2O.

2. 4,830, 3,660 mg Subst.: 12,005, 9,145 mg CO_2, 4,24, 3,20 mg H_2O. — 2,556 mg Subst.: 0,369 ccm N (22°, 725 mm).

3. 4,939, 5,143 mg Subst.: 12,235, 12,790 mg CO_2, 4,40, 4,47 mg H_2O. — 3,297 mg Subst.: 0,464 ccm N (22,5°, 725 mm).

Digitized by Google

$C_{15}H_{27}ON_3$	Ber.		C 67,89		H 10,26		N 15,84
	Gef.	1.	„ 67,63, 67,70		„ 10,20, 10,04		
	„	2.	„ 67,83, 68,17		„ 9,85, 9,79		„ 15,94
	„	3.	„ 67,60, 67,86		„ 9,97, 9,73		„ 15,51.

Es liegt also hier das Semicarbazon des 1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyliden-cyclohexans (XXIII) vor, welches Keton schon oben bei der Ozonisation des Elemols (durch Wasserabspaltung aus dem Oxyketon XXII) erhalten, aber nicht näher untersucht wurde. Das ausgehend aus Elemol gewonnene Keton XXIII wurde nämlich gleich weiter katalytisch hydriert und nur das entstandene 1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyl-cyclohexan (XVIII) näher untersucht. Daß nun tatsächlich in beiden Fällen das Keton XXIII vorlag, konnte sichergestellt werden durch katalytische Hydrierung (vgl. nächsten Abschnitt) der bei 110—140° (12 mm) siedenden Fraktion, die oben das bei 171—172° schmelzende Semicarbazon $C_{15}H_{27}ON_3$ lieferte.

Das gleiche Keton (XXIII) und dessen Semicarbazon konnten auch erhalten werden beim Spalten des im vorigen Abschnitt beschriebenen Semicarbazons desselben Schmelzpunkts, das als unreines Semicarbazon des Oxyketons XXII aufgefaßt wurde. Die Spaltung wurde durch mehrstündiges Kochen mit gesättigter Oxalsäurelösung durchgeführt. Die Analysenwerte des bei 130—132° (15 mm) siedenden Spaltungsprodukts, C 80,2 und H 11,6, weisen auf die Anwesenheit des Ketons XXIII hin (Ber. für $C_{14}H_{24}O$: C 80,7, H 11,5).

Das Produkt wurde vor der Überführung ins Semicarbazon, um sicher zu sein, daß auch im Nachlauf kein Ketonalkohol mehr enthalten sein könne, mit dem doppelten Volumen 95-proc. Ameisensäure 40 Minuten gekocht. Aus dem im Vakuum destillierten Keton wurde dann das Semicarbazon hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172° schmilzt.

4,235 mg Subst.: 10,525 mg CO_2, 3,87 mg H_2O. — 2,593, 2,565 mg Subst.: 0,358 ccm N (20°, 759), 0,345 ccm N (20°, 763).

$C_{15}H_{27}ON_3$	Ber.	C 67,89	H 10,26	N 15,84
	Gef.	„ 67,75	„ 10,23	„ 16,06, 15,70.

Sowohl aus dem Keton der letzteren Gewinnungsart,

Digitized by Google

wie aus dem an ersterer Stelle dieses Abschnittes beschriebenen wurden auch die Pikrate der Aminoguanidin-Verbindung hergestellt. Beide schmelzen bei 145° und geben keine Schmelzpunktsdepression.

3,929 mg Subst.: 7,375 mg CO_2, 2,255 mg H_2O.

$C_{21}H_{31}O_7N_7$	Ber.	C 51,09	H 6,33
	Gef.	„ 51,19	„ 6,42.

1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropyl-cyclohexan (XVIII).

In Essigesterlösung nahm das Keton XXIII der im vorigen Abschnitt an erster Stelle genannten Gewinnungsart, in Gegenwart von Platinschwarz nur langsam und beim Erwärmen 1 Mol. Wasserstoff auf. Das gegen Brom gesättigte Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destilliert. Nur die mittleren Anteile, die ungefähr zwischen 125—135° (12 mm) sieden, lieferten teilweise ein krystallisiertes Semicarbazon, während Vor- und Nachlauf amorphe Umsetzungsprodukte gaben. Der krystallisierte Anteil des Semicarbazons wurde abfiltriert und die Mutterlaugen wurden aufgearbeitet durch Verdunsten des Alkohols, Aufnehmen des öligen Rückstandes in Äther, Schütteln der Lösung mit Soda und Wasserdampfdestillation. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation erhält man durch Aufnehmen in wenig Alkohol wieder einen krystallisierten Anteil. Die gesamte feste Semicarbazonmenge (5,5 g), die nach dem Umkrystallisieren bei 172° schmilzt, wurde durch 6 stündiges Kochen mit gesättigter Oxalsäurelösung gespalten. Das so erhaltene Keton siedet bei 128—130° (15 mm) und zeigt folgende Daten, die mit denen des aus Elemol erhaltenem Präparats übereinstimmen:

$$\alpha_D = -3{,}6°$$

$d_4^{18} = 0{,}9063$, $n_D^{18} = 1{,}4702$, M_D ber. für $C_{14}H_{26}O = 64{,}60$, gef. = 64,66.

0,1110, 0,1818 g Subst.: 0,3244, 0,5318 g CO_2, 0,1213, 0,2016 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O$	Ber.	C 80,02	H 12,45
	Gef.	„ 79,70, 79,77	„ 12,23, 12,42.

Aus diesem Keton erhält man wieder das bei 172° schmelzende Semicarbazon, das zu dessen Herstellung diente,

Digitized by Google

und das nach der Mischprobe identisch war mit dem Semicarbazon, das ausgehend von Elemol gewonnen war.

3,931 mg Subst.: 0,268 ccm N (21°, 715 mm).

$C_{15}H_{29}ON_3$ Ber. N 15,71 Gef. N 16,01.

Auch das Pikrat der Aminoguanidinverbindung war nach Schmelzpunkt und Mischprobe 145° identisch mit dem oben aus Elemol gewonnenen Präparat.

Über die bei der Ozonisation erhaltene Säure vom Schmelzp. 145° (vgl. darüber S. 96—98).

Die sauren Ozonid-Spaltprodukte des halbhydrierten Elemols, sowohl die direkt nach der Spaltung des Ozonids erhaltenen, wie auch die beim Nachoxydieren mit Permanganat oder beim Zerlegen der Peroxyde mit Lauge entstandenen, krystallisieren fast in allen Fällen teilweise und liefern dabei stets die gleiche krystallisierte Säure. Aus 200 g des halbhydrierten Elemols konnten 10 g roher fester Säure gewonnen werden. Die Säure ist in heißem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich daraus wieder in langen Nadeln ab. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig; die ölige Abscheidung im Destillat ist zum Teil neutral, offenbar ein Lacton, da sie beim Kochen mit Lauge wieder in Lösung geht. Auch beim Destillieren im Hochvakuum lactonisiert sich die Säure teilweise. Ketongruppen sind in der Säure nicht anwesend, sie reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit p-Nitrophenylhydrazin oder Hydroxylamin.

4,640, 4,580 mg Subst.: 11,640, 11,480 mg CO_2, 4,50, 4,44 mg H_2O.

$C_{13}H_{24}O_3$ Ber. C 68,4 H 10,5 Mol.-Gew. 228

Gef. „ 68,43, 68,42 „ 10,86, 10,85 „ „ 232, 218[1]).

Wasserabspaltung. 5 g Säure werden $^1/_2$ Stunde mit 85-proc. Ameisensäure gekocht, in Wasser gegossen, mit Lauge schwach alkalisch gemacht und dann mit Äther ausgezogen. Man erhält so fast 5 g neutraler Substanz, die im Hochvakuum bei 109—111° siedet und bald zu einer bei 37° schmelzenden Masse erstarrt.

[1]) Durch Titration.

Digitized by Google

4,888, 5,003 mg Subst.: 13,305, 13,660 mg CO_2, 4,62, 4,61 mg H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber.	C 74,3	H 10,5
	Gef.	„ 74,29, 74,49	„ 10,57, 10,32.

Es ist also ein Lacton entstanden. Das gleiche war der Fall beim Erhitzen der Säure mit methylalkoholischem Bromwasserstoff. 4,5 g Säure wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt, 1 Stunde gekocht und diese Behandlung wiederholt. Die flüchtigen Produkte wurden im Vakuum bei tiefer Temperatur abdestilliert, der Rückstand wird mit Lauge schwach alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Saure Produkte werden nicht beobachtet. Das neutrale Reaktionsprodukt wurde im Hochvakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 100—110° siedet. Sie enthält kein Methoxyl und wird auch bei längerem Stehen nicht fest.

4,954, 4,850 mg Subst.: 13,440, 13,180 mg CO_2, 4,75, 4,66 mg H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber.	C 74,3	H 10,5
	Gef.	„ 74,02, 74,16	„ 10,73, 10,74.

Es ist hier also gleichfalls ein Lacton entstanden. Beim Erwärmen mit verdünnter Lauge löst sich das Lacton ziemlich rasch vollständig auf. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, Ausziehen mit Äther und Verdampfen des Lösungsmittels am Wasserbade erhält man wieder das Lacton zurück. Destilliert man dagegen den Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum ab, so krystallisiert der Rückstand zu großen Prismen, die bei 118° schmelzen, aber nicht analysenrein erhalten werden konnten. Die gefundenen Werte (C 69,5 und H 10,5) deuten darauf hin, daß dem Präparat doch schon etwas Lacton beigemengt war.

Die bei 145° schmelzende Oxysäure wird auch erhalten, wenn man ausgeht von halbhydriertem Elemol, das über das Phenylurethan gereinigt war.

C. Über den Abbau des Tetrahydro-elemens.

Versuch zur katalytischen Dehydrierung des Tetrahydro-elemens.

Das Tetrahydro-elemen war durch halbstündiges Kochen von Tetrahydro-elemol mit 95-proc. Ameisensäure bereitet. $d_4^{15} = 0{,}867$.

Digitized by Google

Die Dehydrierung wurde versucht mit Palladiumkohle nach Zelinsky und Turowa-Pollak[1]) und zwar in der gleichen Apparatur und mit dem gleichen Katalysator, die uns für die erfolgreiche Dehydrierung des Hexahydro-zingiberens gedient hatten.[2]) Nach zweimaligem Überleiten von 2 g Tetrahydro-elemen über den Katalysator bei 340° war $d_4^{15} = 0{,}867$. Nach weiterem zweimaligem Überleiten bei 360° blieb die Dichte unverändert. Es fand also keine Dehydrierung statt. Um aber sicher zu sein, daß nicht der Katalysator am negativen Resultat Schuld war, wurde derselbe durch längeres Durchleiten von Wasserstoff bei 300° von den letzten Resten des Tetrahydro-elemens befreit. Über diesen Katalysator wurde dann bei 355° Hexahydro-zingiberen geleitet. Dessen Dichte d_4^{15} stieg dabei von 0,828 auf 0,840. Bei noch zweimaligem Überleiten über den Katalysator wird ein Dehydrierungsprodukt von $d_4^{15} = 0{,}852$ erhalten. Der Katalysator war also noch stets aktiv.

Wasserabspaltung aus Tetrahydro-elemol mit Äthyl-magnesiumbromid und Ozonisation des gebildeten Tetrahydro-elemens.

Die Anwendung von Phenylmagnesiumbromid zur Wasserabspaltung war ungeeignet, da sich das nebenbei entstehende Diphenyl nicht leicht von Tetrahydro-elemen trennen läßt. Es wurde daher zur Grignardschen Lösung von 13 ccm Äthylbromid in 85 ccm Äther unter Eiskühlung eine konzentrierte ätherische Lösung von Tetrahydro-elemol zugetropft. Die Lösung wurde dann in einem Claisenkolben im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff zur Trockne verdampft; der Rückstand wird auf 160° erhitzt, wobei Zersetzung eintritt und 23 g Tetrahydro-elemen vom Siedepunkt 105—120° (12 mm) überdestillieren. Die Verarbeitung größerer Materialmengen nach dieser Methode ist nicht angenehm, unter anderem auch deswegen, weil sich der Rückstand beim Erhitzen manchmal explosionsartig zersetzte.

18 g des so bereiteten Tetrahydro-elemens wurden in Kohlenstofftetrachloridlösung bei 0° ozonisiert. Die beim Aufarbeiten durch Erhitzen mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnenen Spaltprodukte bestehen aus 2 g Säuren und 14 g neutraler Produkte. Letztere wurden

[1]) B. **58**, 1298 (1925); B. **59**, 156 (1926).
[2]) Vgl. darüber A. **468**, 153 (1929).

Digitized by Google

bei 12 mm destilliert. Es sieden dabei 6 g von 110—140° und 2 g von 160—190°. Die höhere Fraktion war mit Permanganat größtenteils zu Säuren oxydierbar. Die tiefere Fraktion gab teilweise das bei 169° schmelzende Semicarbazon des Ketons $C_{12}H_{20}O$, das auch aus den Präparaten des Tetrahydro-elemens anderer Darstellung entstand.

Ozonisation des Tetrahydro-elemens gewonnen aus dem Chlorid des Tetrahydro-elemols.

10 g Tetrahydro-elemol werden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas bei 0° gesättigt. Nach je 24 stündigem Stehen bei 0° und nachher bei Zimmertemperatur wird im Vakuum eingedampft und der flüssige Rückstand analysiert.

$C_{15}H_{29}Cl$ Ber. Cl 14,5 Gef. Cl 14,8.

Das Chlorhydrat wurde in drei gleiche Portionen geteilt und daraus nach zwei Methoden Chlorwasserstoff abgespalten. Bei der ersten wurde mit gesättigter methylalkoholischer Lösung von Kaliumhydroxyd 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann im Laufe von 2 Tagen allmählich die Temperatur bis zum Sieden gesteigert. Man erhält so schließlich 4,5 g Tetrahydro-elemen vom Siedepunkt 105—120° (12 mm). Die annähernd gleiche Ausbeute an Tetrahydro-elemen vom selben Siedepunkt wurde erhalten beim 4 stündigen Erhitzen des Chlorhydrats mit dem gleichen Gewicht Anilin am Wasserbade. Bei der Ozonisation der beiden so gewonnenen Präparate wurden die gleichen Resultate erhalten, es sei daher nur eine Beschreibung gegeben.

Die Ozonisation wurde in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung durchgeführt. Formaldehyd konnte mit Dimedon nicht nachgewiesen werden. Dagegen erhielt man reichliche Mengen Aceton (als p-Nitro-phenyl-hydrazon vom Schmelzpunkt und Mischprobe 147°). Von sauren Spaltprodukten wurden etwa 0,5 g und von neutralen etwa 3 g erhalten. Letztere wurden in Acetonlösung unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat

Digitized by Google

oxydiert, wobei nur geringe Mengen saurer Produkte entstanden. Das regenerierte neutrale Produkt siedet bei 12 mm zu etwa gleichen Teilen (je etwa 1 g) von 110—130° und von 130—145°. Die höhere Fraktion gab nur ein öliges Umsetzungsprodukt mit Semicarbazid, während die tiefere das bei 169° schmelzende Semicarbazon des Ketons $C_{12}H_{20}O$ lieferte.

Ozonisation des aus Tetrahydro-elemol mit Ameisensäure hergestellten Tetrahydro-elemens.

Gearbeitet wurde in Anlehnung an die Vorschriften von Semmler und Futung Liao sowie von Ruzicka und Pfeiffer. Die Wasserabspaltung wurde mit 95-proc. Ameisensäure durchgeführt. Beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstofflösung wurden größere Mengen neutraler Produkte und weniger saurer erhalten als in Eisessiglösung.

Aus 90 g Tetrahydro-elemen werden 10 g des bei 169° schmelzenden Semicarbazons gewonnen. Die schon von Semmler und Futung Liao analysierte und als Ketoaldehyd angesprochene Fraktion vom Siedep. 140—170° (12 mm) wurde zur Kontrolle nochmals analysiert, wobei die gleichen Werte wie von den genannten Autoren gefunden wurden.

0,1320 g Subst.: 0,3654 g CO_2, 0,1406 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_2$	Ber.	C 75,6	H 11,0
	Gef.	„ 75,5	„ 11,8.

Beim Erhitzen mit Ameisensäure ändert die analysierte Fraktion den Siedepunkt nicht. Dagegen sinkt der Siedepunkt eines bei 160—170° (12 mm) siedenden Anteils beim 3stündigen Kochen mit 20-proc. Natronlange auf 140—155° (12 mm), wobei also wohl innere Kondensation stattfindet.

Der Ketoaldehyd wurde zur Überführung in die Ketosäure in Acetonlösung bei 0° mit Kaliumpermanganat oxydiert, während Semmler und Futung Liao in wäßriger Lösung arbeiteten. Die bei 150—170° (0,3 mm) siedende Fraktion der Ketosäure $C_{15}H_{26}O_3$, gewonnen sowohl als

Digitized by Google

direktes Spaltprodukt des Ozonids wie durch Oxydation des Ketoaldehyds, wurde mit Bromlauge zur Dicarbonsäure weiter oxydiert, wobei man aus 14 g des Rohproduktes über das Silbersalz 4 g der bei 170—189° (12 mm) siedenden Fraktion des rohen Dimethylesters der Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ erhielt.

1, 1-Dimethyl-2-[1^2-metho-propyl]-4-keto-cyclopentan.

Aus dem Dimethylester der Säure $C_{12}H_{22}O_4$. 2,3 g des oben erhaltenen Dimethylesters wurden in 2,5 ccm Benzol mit 0,3 g gepulvertem Natrium 2 Stunden am Wasserbade erhitzt, wonach alles Natrium aufgelöst war. Der gelatinöse Brei wurde mit Eiswasser und Salzsäure versetzt. Durch Ausziehen mit Äther und Destillieren werden 1,9 g einer bei 120—140° (0,3 mm) siedenden Fraktion erhalten, die hauptsächlich aus dem Ketoester besteht. Derselbe wird durch 5 stündiges Kochen mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 10 ccm Wasser gespalten, wonach die anfangs vorhandene Violettfärbung mit Eisenchlorid nicht mehr auftritt. Man erhält 1 g neutraler Produkte, wovon die bei 90—95° (0,5 mm) siedende Fraktion vollständig ein krystallisiertes Semicarbazon lieferte, das nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 208° schmolz.

5,129, 4,781 mg Subst.: 11,985, 11,190 mg CO_2, 4,70, 4,43 mg H_2O.

$C_{12}H_{23}ON_3$	Ber.	C 64,0	H 10,2
	Gef.	„ 63,76, 63,87	„ 10,26, 10,38.

Aus der Benzylidenverbindung des 1, 1-Dimethyl-2-[1^2-metho-propyl]-4-keto-cyclohexans. Das Keton wurde durch 4stündiges Kochen des bei 169° schmelzenden Semicarbazons mit gesättigter Oxalsäurelösung gewonnen. Der Siedepunkt lag bei 125—128° (12 mm), $\alpha_D = -3{,}0°$. Um ein weiteres krystallisiertes Derivat des Ketons für etwaige Vergleichszwecke zur Verfügung zu haben, wurde noch das Pikrat der Aminoguanidinverbindung hergestellt, das bei 210° schmilzt und gelbbraun gefärbt ist.

Zur Herstellung der Benzylidenverbindung wurden 6 g

Digitized by Google

des Ketons unter Wasserkühlung mit 6 g Benzaldehyd und einer Lösung von 2 g Natrium in 60 ccm Alkohol versetzt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse. Nach 2tägigem Stehen wird aufgearbeitet, das unveränderte Keton und der überschüssige Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation vom Kondensationsprodukt getrennt. Durch Schütteln des Destillats mit Kaliumpermanganat wird der Benzaldehyd oxydiert, wonach 2 g des nicht in Reaktion getretenen Ketons zurückblieben, die einer zweiten Kondensation unterworfen wurden. Die gesammelten Rückstände der Wasserdampfdestillation wurden in Äther gelöst und mit Lauge von der Benzoesäure befreit. Beim Destillieren gehen 7,1 g der Benzylidenverbindung bei 175—180° (0,5 mm) als dickes, gelbes Öl über.

0,1100 g Subst.: 0,3402 g CO_2, 0,0950 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O$	Ber.	C 84,4	H 9,6
	Gef.	„ 84,41	„ 9,59.

Diese Benzylidenverbindung wurde unter Eiskühlung in Tetrachlorkohlenstofflösung ozonisiert, und das feste schwerlösliche Ozonid durch Erhitzen mit Wasser gespalten. Neutrale Produkte wurden dabei nicht beobachtet. Die sauren wurden über das Silbersalz verestert und die entstandenen Methylester fraktioniert destilliert. Man erhielt so 2,1 g einer bei 150—175° (12 mm) siedenden Fraktion, die wohl den gleichen Dimethylester der Säure $C_{12}H_{22}O_4$ enthält, der oben gewonnen und mit Natrium kondensiert wurde. Aus den 2,1 g der erwähnten Fraktion erhielten wir durch Natriumkondensation in der beschriebenen Weise schließlich 0,8 g Keton (nach der Spaltung des Ketoesters mit Baryt), das nach einigem Stehen erstarrte und nur wenig oberhalb der Zimmertemperatur schmolz. Daraus entstand wieder in guter Ausbeute das bei 208° schmelzende Semicarbazon, das mit dem oben erhaltenen identisch war.

Oxydationsversuch. Das aus dem bei 208° schmelzenden Semicarbazon regenerierte Keton wurde nach der oben beschriebenen Methode über die Benzylidenverbindung oxydiert. Die schließlich erhaltenen sauren Spaltprodukte des Ozonids wurden durch Wasserdampfdestillation

Digitized by Google

von der beigemengten Benzoesäure befreit und durch Extraktion mit Äther isoliert. Das Produkt zeigte aber auch nach monatelangem Stehen nur geringe Neigung zum Krystallisieren, so daß die weitere Untersuchung der Spuren erhaltener Krystalle nicht möglich war.

IV. Über einige Umsetzungen des 8-Oxy-menthans [1]) und des 4-Oxy-menthans.[2])

Benzoylierung des 8-Oxy-menthans (Dihydro-α-terpineol).

20 g Dihydro-α-terpineol, die durch katalytische Hydrierung von α-Terpineol bereitet waren, wurden in 100 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung 40 g Benzoylchlorid zugegeben. Die weitere Verarbeitung geschah nach dem früher beim Benzoylieren des Elemols beschriebenen Verfahren. Es wurde hier noch zum Schluß zur Entfernung beigemengter Benzoesäure die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Bei der Vakuumdestillation erhielt man neben nichtumgesetztem Terpineol fast 25 g des Dihydro-α-terpineolbenzoats, das bei etwa 130° (0,1 mm) siedet. Bei 0,6 mm lag der Siedepunkt bei 142—144°. Ausbeute 80 Proc.

$C_{17}H_{24}O_2$	Ber.	C 78,46	H 9,23
	Gef.	„ 78,33, 78,58	„ 9,28, 9,30.

Chlorwasserstoffabspaltung aus dem 8-Chlor-menthan.

Zur Herstellung des Chlorids wurden 25 g Dihydro-α-terpineol in 250 ccm absoluten Äthers gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach je 24 stündigem Stehen bei 0° und dann bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Sodalösung geschüttelt und über Calciumchlorid getrocknet. Die in Äther gelöste Substanz besitzt nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels 20,7 Proc. Cl (ber. für $C_{10}H_{19}Cl$ = 20,33 Proc. Cl).

Beim Erhitzen von 40 g Chlorid mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin auf 200° erhält man schließlich 25 g Kohlenwasserstoff vom Siedep. 60—70° (16 mm). In der

---

[1]) Mitbearbeitet von D. Korver.

[2]) Mitbearbeitet von J. van der Kamp u. H. J. Wigman.

Digitized by Google

gleichen Ausbeute und vom selben Siedepunkt wird der Kohlenwasserstoff erhalten beim Behandeln des Chlorids mit gesättigtem methylalkoholischem Kali. 15 g des Chlorids wurden zu diesem Zwecke mit dem 10fachen Gewichte der Kalilösung 2 Tage geschüttelt und dann noch 24 Stunden am Wasserbade erwärmt.

Ozonisation des aus 8-Chlor-menthan hergestellten Kohlenwasserstoffgemisches.

20 g des bei der Chlorwasserstoffabspaltung mit Anilin erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches wurden in Kohlenstofftetrachlorid ozonisiert und dann das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum verdampft. Nach dem Zusatz von Wasser wurde langsam bis auf 105° erwärmt. Die flüchtigen Produkte wurden in einer mit Kohlendioxyd–Äther gekühlten Vorlage aufgefangen. Darunter konnte *Formaldehyd* durch sein Kondensationsprodukt mit Dimedon (Schmelzpunkt und Mischprobe 184°) und *Aceton* als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen werden. Das Gemisch der schwer flüchtigen Spaltprodukte des Ozonids wurde mit Lauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und wieder extrahiert. Die so gewonnenen neutralen und sauren Spaltprodukte wurden fraktioniert destilliert.

Aus dem neutralen Teil trennte man folgende Fraktionen ab (bei 15 mm): 1. bis 75°, 2,3 g, 2. 75—80°, 4,6 g, 3. 80—125°, 2,1 g, 4. 125—150°, 0,7 g. Die ersten drei Fraktionen wurden mit Bromlauge oxydiert. Aus der Fraktion 1 wurde so reine *β-Methyl-adipinsäure* vom Schmelzpunkt und Mischprobe 94° erhalten. Die Fraktion 3 ergab reine *Hexahydro-p-toluylsäure*, die in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 111—112° schmolz.

Die sauren Spaltprodukte wurden zunächst durch Erhitzen bei 80 mm Druck von den flüchtigen Anteilen befreit, worin sich reichliche Mengen Ameisensäure (Reaktion mit Quecksilberoxyd) nachweisen ließen. Der Rest

Digitized by Google

wurde fraktioniert destilliert. Man bekommt so 3 g eines von 125—145° (0,2 mm) siedenden und 1,5 g eines von 155—165° siedenden Anteils. Der erstere besteht wohl aus der *3,7-Dimethyl-6-keto-octansäure-(1)*, letztere krystallisiert teilweise und gibt beim Umkrystallisieren reine *β-Methyl-adipinsäure.*

Die Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches, das durch Erhitzen des 8-Chlor-menthans mit methylalkoholischem Kali erhalten war, gab ein ähnliches Resultat. Es war dabei nur die Menge des Acetons und des 4-Methyl-cyclohexanons (obige Fraktion 1 der neutralen Spaltprodukte) größer, also war in diesem Falle mehr des $\Delta^{4,8}$-Menthens im Kohlenwasserstoffgemisch anwesend.

Über die Wasserabspaltung aus 4-Oxy-menthan (Dihydro-terpinenol-4) und die Chlorwasserstoffabspaltung aus dessen Chlorid.

Das für diese Zwecke nötige Terpinenol-4 wurde aus Sabinen (gewonnen aus Sadebaumöl) nach der Vorschrift von Wallach[1]) hergestellt. Die katalytische Hydrierung wurde durchgeführt in Cyclohexanlösung mit Platinschwarz. Siedep. 88—89° (13 mm), $d_4^{20} = 0{,}909$.

Zur *Wasserabspaltung* wurde das Dihydro-terpinenol mit dem doppelten Volumen 95-proc. Ameisensäure gekocht. Der dabei gebildete Kohlenwasserstoff (Siedep. 66—69°, 15 mm) gibt bei der Ozonisation weder Formaldehyd noch Aceton.

Das *Chlorid* des Dihydro-terpinenols wurde in der gleichen Weise wie das des Dihydro-terpineols hergestellt. Die getrocknete rohe Verbindung enthielt 20,6 Proc. Cl (ber. für $C_{10}H_{19}Cl$ 20,33 Proc.) Die Chlorwasserstoffabspaltung wurde mit methylalkoholischem Kali gleichfalls in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 62—66° (15 mm). Bei der Ozonisation desselben in Kohlenstofftetrachlorid wurde kein Formaldehyd, dagegen reichlich *Aceton* als p-Nitro-phenylhydrazon nachgewiesen (Schmelzpunkt und Mischprobe 147—148°). Die neutralen Anteile der schwerflüchtigen Spaltprodukte des Ozonids geben das p-Nitro-phenylhydrazon des 4-Methyl-cyclohexanon-1 (Schmelzpunkt und Mischpobe 127—128°).

Benzoylierung des 4-Oxy-menthans (Dihydro-terpinenol-4).

Die Umsetzung wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Aus 3 g des Alkohols werden bei der Destillation der neutralen Umsetzungsprodukte 2,2 g unverändert zurückgewonnen. Bei

[1]) A. 356, 215 (1907).

Digitized by Google

der Verseifung des bei 125—155° (0,5 mm) siedenden Nachlaufs, der zum großen Teil aus Benzoesäureanhydrid besteht, erhält man 0,3 g Dihydro-terpinenol. Bei der Wiederholung der Benzoylierung mit dem nicht in Reaktion getretenen Anteil des Alkohols werden wieder nur etwa 10 Proc. ins Benzoat umgesetzt.

Die gleichen Beobachtungen wurden gemacht bei der Benzoylierung synthetischen Dihydro-terpinenols-4, das durch Umsetzung von p-Methyl-cyclohexanon mit Isopropyl-magnesiumjodid hergestellt war.[1])

[1]) Perkin, Soc. 89, 837 (1906).

(Abgeschlossen am 24. Oktober 1929.)

Digitized by Google

Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester. I. Über Alkoxosäuren und ihre Salze;

von *Hans Meerwein* und *Theodor Bersin*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 20. September 1929.)

Durch Vereinigung von zwei oder mehreren *Oxyden* miteinander entstehen die *Sauerstoffsalze* oder *Oxosalze*, z. B. aus Bariumoxyd und Schwefeltrioxyd das Bariumsulfat:

$$SO_3 + BaO = [SO_4]Ba.$$

In ähnlicher Weise treten auch eine Reihe von *Metallhydroxyden* mit anderen Metallhydroxyden zu salzartigen Verbindungen zusammen, die man als *Hydroxosalze* bezeichnet.[1]) Hierbei addiert sich, ganz entsprechend wie bei der Bildung der Oxosalze, das Hydroxyd des elektropositiveren Elementes an das Centralatom des weniger stark positiven Hydroxyds, z. B.:

$$Pt(OH)_4 + 2KOH = [Pt(OH)_6]K_2,$$
$$Sn(OH)_4 + 2KOH = [Sn(OH)_6]K_2.$$

Auch die Löslichkeit der sogen. amphoteren Metallhydroxyde, wie des Aluminiumhydroxyds und Zinkhydroxyds in Alkalien ist nach Pfeiffer u. A.[2]) auf die Bildung von Hydroxosalzen, z. B. $[Al(OH)_4]Na$ und $[Zn(OH)_3]Na$, zurückzuführen.

Die diesen Salzen zugrunde liegenden *Hydroxosäuren* sind im allgemeinen im freien Zustande nicht beständig, sondern zerfallen leicht in Wasser und die Metallhydroxyde.

[1]) Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1923, S. 113: Bellucci, Z. a. Ch. 44, 168 (1905); Bellucci u. Parravano, Z. a. Ch. 50, 101, 107 (1906); 45, 149 (1905).

[2]) Pfeiffer, B. 40, 4042 (1907); Heyrowsky, Chem. News 125, 198 (1923); Soc. 117, 1013 (1920).

Digitized by Google

Wir haben nun gefunden[1]), daß sich auch die *Metallalkoholate* und *Orthosäureester*, für die wir im folgenden der Einfachheit halber die gemeinsame Bezeichnung „*Alkoxyde*" verwenden werden, miteinander zu Salzen vereinigen, die in ihrer Zusammensetzung und Konstitution den Hydroxosalzen vollkommen entsprechen und die daher als *Alkoxosalze* bezeichnet werden sollen.

Während die Zahl der bisher bekannten, wohldefinierten Hydroxosalze infolge ihrer geringen Stabilität nur klein ist, lassen sich die recht beständigen und meist vorzüglich krystallisierenden Alkoxosalze fast in beliebiger Anzahl darstellen, zumal durch Änderung der Alkoxylgruppen eine große Variationsmöglichkeit gegeben ist. Nachstehend geben wir eine *Übersicht über die bisher von uns dargestellten Alkoxosalze*, welche die Mannigfaltigkeit und den Aufbau dieser neuen Klasse von Salzen[2]) erkennen läßt.

Salze mit einwertigem Zentralatom.

$[Li(i{-}OC_5H_7)_2]K$

Salze mit zweiwertigem Zentralatom.

$[Be(OC_2H_5)_4]K_2$ $\quad$ $[Zn(OCH_3)_3]K$

$[Mg(OC_5H_7)_4]Na_2$ $\quad$ $[Zn(OC_2H_5)_3]K$

$[Ca(OCH_2.C_6H_5)_4]K_2$ $\quad$ $[Zn(i{-}OC_5H_7)_3]Na$, $\frac{Al}{3}$

---

[1]) Eine kurze Mitteilung haben wir bereits in den A. 455, 231 (1927) veröffentlicht.

[2]) Einige komplexe *Boralkoholate* sind bereits von Copaux, C. r. 127, 721 (1898) und von Cambi, C. 1914, I, 1412 dargestellt worden, die somit als die eigentlichen Entdecker der Alkoxosalze anzusehen sind.

Nahe verwandt mit den Alkoxosalzen sind die von Böeseken, Reihlen, Weinland u. A. untersuchten *Phenolatosalze*, insbesondere die *Brenzkatechinverbindungen* des Al, Fe, B, Mg (vgl. Werner-Pfeiffer, S. 126 und Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 234 ff.). Ebenso besteht eine recht weitgehende Analogie zwischen den Alkoxosalzen und den von Franklin, Fitzgerald u. Bergstrom, Am. Soc. 29—47, durch Einwirkung von Kalium bzw. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf Metalle dargestellten sogen. *Ammonosalzen*, z. B. $[Al(NH_2)_4]K$, $[Sn(NH_2)_6]K_2$, $[Li(NH_2)_2]Rb$ usw.

Digitized by Google

Salze mit dreiwertigem Zentralatom.

$[B(OCH_3)_4]Li$, Na, K, $\frac{Ca}{2}$, $\frac{Zn}{2}$ $[Al(OCH_3)_4]Li$, K

$[B(OC_2H_5)_4]Na$, K, Tl $[Al(OC_2H_5)_4]Na$, K, Tl, $\frac{Ca}{2}$, $\frac{Mg}{2}$, $\frac{Cu}{2}$, $\frac{Ni}{2}$, $\frac{Co}{2}$

$[B(OC_3H_7)_4]Na$ $[Al(OC_3H_7)_4]K$

$[B(OCH_2C_6H_5)_4]K$ $[Al(i-OC_3H_7)_4]Li$, K, $\frac{Ca}{2}$, $\frac{Mg}{2}$

$[B(OC_6H_5)_4]Na$ $[Al(OC_4H_9)_4]K$

$[Fe^{III}(OC_2H_5)_4]Na$ [1] $[Al(i-OC_5H_{11})_4]Li$

$[Al(OC_6H_{11})_4]Na$, K

$[Sb^{III}(OCH_3)_4]Na$ $[Al(OCH_2C_6H_5)_4]Na$, K

$[Sb^{III}(OC_2H_5)_4]Na$

Salze mit vierwertigem Zentralatom.

$[Sn^{IV}(OC_2H_5)_6]_2H_2Na$, $\frac{Ca}{2}$, $\frac{Zn}{2}$, $\frac{Al}{3}$ $[Ti^{IV}(OC_4H_9)_6]_2H_2K$ $[Se^{IV}(OC_2H_5)_4]HNa$

$[Sn^{IV}(OC_2H_5)_6]HNa$ $[Zr(OCH_3)_6]HNa$ $[Te^{IV}(OCH_3)_4]HNa$

$[Sn^{IV}(OC_2H_5)_6]K_2$, Sn^{II} $[Zr(OC_2H_5)_6]HNa$ $[Te^{IV}(OC_2H_5)_4]HNa$

Salze mit fünfwertigem Zentralatom.

$[Sb^{V}(OC_2H_5)_6]Na$

Auch bei der Bildung der Alkoxosalze addiert sich, wie bei den Hydroxosalzen, das „basischere" Alkoxyd, d. h. dasjenige mit dem elektropositiveren Element an das „saurere" Alkoxyd mit dem schwächer positiven Element, indem das Zentralatom des letzteren das Koordinationszentrum übernimmt. Man kann diese Regel auch so ausdrücken, daß sich die Alkoxylionen des stärker polar gebauten Alkoxyds mit dem weniger polar gebauten Alkoxyd [2]) zu dem Komplexion vereinigen. Eine Entscheidung über die *Konstitution der*

[1]) Die Reindarstellung dieses Salzes ist uns bisher nicht gelungen, seine Existenz ist jedoch mit Sicherheit nachgewiesen.

[2]) Die Alkoxyde zeigen, wie die Oxyde und Haloide die typischen Übergänge von den ausgesprochen homöopolar gebauten leicht flüchtigen und in organischen Solventien leicht löslichen Verbindungen des Bors, Siliciums, Arsens, Antimons usw. zu den ausgesprochen heteropolar gebauten, unlöslichen und unschmelzbaren Alkoholaten der Alkalien und Erdalkalien. Am interessantesten sind die den Übergang bildenden Alkoholate des Aluminiums, Titans, Zinns und Zirkons, deren Untersuchung in bezug auf Molekulargröße, Leitfähigkeit im geschmolzenem Zustande usw., wir uns vorbehalten möchten.

Digitized by Google

entstehenden Alkoxosalze läßt sich in vielen Fällen aus ihrer Zusammensetzung unter Zugrundelegung der Koordinationszahl der beiden beteiligten Elemente fällen. Die nachfolgende Zusammenstellung läßt die Gültigkeit der angegebenen Regel erkennen. Zu bemerken ist, daß auch bei anderem Mengenverhältnis der reagierenden Alkoxyde stets nur die Alkoxosalze von der angegebenen Zusammensetzung erhalten werden.

Formel des entstehenden Alkoxosalzes	und nicht
$[Al(OR)_4]_2Mg$	$[Mg(OR)_4]_3Al_2$
$[Al(OR)_4]_2Ca$	$[Ca(OR)_4]_3Al_2$
$[B(OR)_4]_2Zn$	$[Zn(OR)_3]_3B$
$[Zn(OR)_3]K$	$[K(OR)_2]_2Zn$

Die *Beständigkeit der Alkoxosalze* ist um so größer, je größer der Unterschied im elektrochemischen Charakter der beiden, sich addierenden Alkoxyde ist. So zeigen die Alkoxosalze, welche durch Vereinigung der Alkali- und Erdalkalialkoholate entstehen, wie z. B. die folgenden:

$[Li(i\text{—}OC_3H_7)_2]K$ $[Be(OC_2H_5)_4]K_2$ $[Mg(OC_3H_7)_4]Na_2$ $[Ca(OCH_2C_6H_5)_4]K_2$

nur eine relativ geringe Beständigkeit. Ihre alkoholischen Lösungen reagieren infolge weitgehender alkoholytischer Spaltung stark alkalisch und sie zeigen die normalen Umsetzungsreaktionen der einzelnen Alkoholate, z. B. mit Halogenalkylen. Beim Umkrystallisieren zerfallen sie, zum Teil wie das *Kalium–Lithium-isopropylat*, leicht wieder in ihre Komponenten.

Eine Vereinigung ausgesprochen „saurer" Alkoxyde miteinander scheint überhaupt nicht einzutreten. So vermochten wir keine Anlagerung von Borsäureester an Aluminiumalkoholate, Titanalkoholate und Antimonigsäureester nachzuweisen. Beim Zusammengeben der unverdünnten Komponenten tritt keinerlei Wärmetönung oder Viscositätsänderung ein und bei der Destillation erhält man die ursprünglichen Komponenten zurück. Die schwer löslichen Aluminiumalkoholate krystallisieren aus ihren Borsäureester-Lösungen beim Erkalten unverändert wieder aus. Zwischen den Zink- und Aluminiumalkoholaten scheint eine

Digitized by Google

wechselseitige Additionsmöglichkeit zu bestehen, indem sowohl das Zink wie das Aluminium das Koordinationszentrum übernehmen können. So gelang uns die Darstellung der beiden Salze

$$[Al(OR)_4]_2Zn \quad \text{und} \quad [Zn(OR)_5]_3Al.$$

Beim Umkrystallisieren scheinen die Salze leicht ineinander überzugehen, so daß ihre Reindarstellung Schwierigkeiten bereitet. Wir müssen daher diese Angaben noch mit einem gewissen Vorbehalt wiedergeben und werden vor allen Dingen bemüht sein, diese bemerkenswerte Erscheinung durch weitere ähnliche Fälle zu erhärten.

Die aus stark sauren und stark basischen Alkoxyden aufgebauten Alkoxosalze besitzen eine bemerkenswerte Stabilität. So lassen sich die *Calcium-* und *Magnesium–Aluminium-alkoholate* im Vakuum sogar völlig unzersetzt destillieren:

$[Al(OC_3H_5)_4]_2Mg$	$[Al(i-OC_3H_7)_4]_2Mg$	$[Al(i-OC_3H_7)_4]_2Ca$.
Siedep.$_4$ 220–228°	Siedep.$_3$ 130–142°	Siedep.$_3$ 230–240°

Da die Calcium- und Magnesium-alkoholate unschmelzbar und nicht destillierbar sind, kommt eine Dissoziation dieser komplexen Aluminium-alkoholate im Dampfzustand, an die man vielleicht denken könnte, nicht in Frage.

Die Alkali–Aluminium-alkoholate zersetzen sich beim Erhitzen *ohne* Abspaltung von Aluminiumalkoholat. Auch das Lithium–Aluminium-isopropylat, das wir zum Vergleich mit der Magnesiumverbindung darstellten, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Die Beständigkeit dieser Alkoxosalze zeigt sich vor allen Dingen auch darin, daß sich die folgenden *Alkalisalze in absolutem Alkohol mit neutraler Reaktion* (*Indicator Thymolphtalein*) *lösen*:

$[Al(OR)_4]Na$	$[B(OR)_4]Na$	$[Sb(OR)_4]Na$	$[Fe(OR)_4]Na$
$[Sb(OR)_6]Na$	$[Te(OR)_6]HNa$	$[Se(OR)_6]HNa$	
$[Sn(OR)_6]_2H_2Na$	$[Ti(OR]_6)_2H_3Na$	$[Zr(OR)_6]HNa$.	

Die Alkalisalze des *drei*wertigen Antimons werden durch viel Alkohol oder beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen mehr oder weniger weitgehend alkoholytisch gespalten; ihre

Digitized by Google

verdünnten alkoholischen Lösungen reagieren infolgedessen alkalisch.

Die Stabilität der Alkoxosalze hängt, wie wir zuerst bei den komplexen Boralkoholaten beobachteten[1]), nicht nur von der Natur des Zentralatoms, sondern auch in hohem Maße von *der Natur der Alkoxylgruppen* ab. So reagieren die komplexen Alkali–Bor-*methylate* in *alkoholischer* Lösung neutral gegen Thymolphtalein, während die komplexen Alkoholate der höhermolekularen Alkohole, insbesondere diejenigen der sekundären Alkohole, weitgehend alkoholytisch gespalten werden:

$$[B(OR)_4]Na \rightleftarrows B(OR)_3 + RONa$$

$$\text{bzw. } [B(OR)_4]' \rightleftarrows B(OR)_3 + RO'.$$

Es scheint, daß diese bemerkenswerte Erscheinung nicht so sehr auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist, da auch die Alkali–Bor-*benzylate* nicht der alkoholytischen Spaltung unterliegen. Wir sind vielmehr der Ansicht, daß die *Acidität des Alkohols* für die Lage des Gleichgewichts von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die *Neigung der Alkoholate und Orthosäureester zur Bindung von Alkoxylionen* läßt sich mit Hilfe der beiden folgenden Methoden quantitativ bestimmen.

Die erste Methode beruht auf der bereits von Copaux gemachten Beobachtung, daß die komplexen Alkali–Boralkoholate nicht zur Umsetzung mit Jodalkylen befähigt sind. Dasselbe gilt auch für die nicht dissoziierten komplexen Alkali-alkoholate der übrigen Elemente. Mit abnehmender Stabilität der Komplexe zerfallen dieselben mehr oder weniger weitgehend in Lösung unter Abspaltung von Alkalialkoholaten, welche in üblicher Weise mit Jodalkylen reagieren. Aus der Geschwindigkeit der Umsetzung der komplexen Alkalialkoholate mit Jodalkylen bzw. aus der Geschwindigkeitsabnahme, die die Umsetzung der Alkalialkoholate mit Jodalkylen durch Zusatz der verschiedenen

---

[1]) Vorländer, B. **36**, 273 (1903); Thubandt, A. **339**, 41 (1905); **354**, 259 (1907); **377**, 288 (1910).

Digitized by Google

Metallalkoholate und Orthosäureester erfährt, läßt sich ihre Fähigkeit zur Bindung von Alkoxylionen annähernd quantitativ ermitteln. An einigen Versuchen haben wir uns von der Brauchbarkeit dieser Methode überzeugt.

Die zweite noch einfachere und weit zuverlässigere Methode, um die Fähigkeit der Alkoholate zur Bindung von Alkoxylionen zu bestimmen, beruht auf der von Vorländer und Thubandt[1]) untersuchten Menthoninversion durch alkoholische Alkalialkoholatlösungen. Die Geschwindigkeit der Inversion ist unter gleichen äußeren Bedingungen der Alkalialkoholat- bzw. Alkoxylionen-konzentration proportional. Aus der Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit, die die Menthon–Alkalialkoholat-Lösungen durch Zusatz von Alkoxyden erfahren, läßt sich der jeweils gebundene Anteil des Alkali-alkoholats mit Leichtigkeit ermitteln. Über diese Untersuchungen, die einen exakten zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Natur des Alkoxyds und seiner Fähigkeit zur Bindung von Alkoxylionen zu geben versprechen, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. Hier sei nur vorweg genommen, daß wir auf diesem Wege exakt nachweisen konnten, daß die *Kieselsäureester*, *Arsenigsäureester* und *Phosphorigsäureester* sich nicht mit Alkalialkoholaten zu verbinden vermögen, ein Ergebnis, das auf präparativem Wege bestätigt wurde.

Hinsichtlich der *Koordinationszahlen der Zentralatome* in den Alkoxosalzen ist wenig zu bemerken. Hervorzuheben ist, daß es uns gelungen ist, außer den normalen Verbindungen mit koordinativ *vierwertigem* Aluminium auch das Magnesiumsalz einer Alkoxosäure mit koordinativ *sechswertigem* Aluminium $[Al(OC_2H_5)_6]_2Mg_3$ zu erhalten. Beim Erhitzen zerfällt dieses Salz in Magnesiumäthylat und das Salz mit koordinativ vierwertigem Aluminium, das abdestilliert. Zu erwähnen ist noch, daß das *Zink* in den Alkoxosalzen stets koordinativ *dreiwertig* auftritt. Das mit 1 Mol. Methylalkohol krystallisierende *Kalium–Zink-methylat*

[1]) Diese Erscheinung wurde zuerst von Hrn. cand. chem. G. Hinz beobachtet.

Digitized by Google

ist vielleicht als das saure Salz einer Alkoxosäure mit koordinativ *vierwertigem* Zink $[Zn(OCH_3)_4]HNa$ zu betrachten.

Die den Alkoxosalzen zugrunde liegenden *Alkoxosäuren* scheinen *nur in alkoholischer Lösung* zu existieren. Sie geben sich durch die *saure Reaktion* zu erkennen, mit der sich die *Alkoxyde des Aluminiums, Bors, des dreiwertigen Eisens, des vierwertigen Titans, Zinns und Zirkons, des drei- und fünfwertigen Antimons sowie des vierwertigen Selens und Tellurs* in Alkoholen auflösen. Die Alkoxosäuren besitzen etwa die Stärke von schwachen organischen Säuren und lassen sich unter Verwendung von Thymolphtalein als Indicator mit absolut alkoholischen Alkalialkoholatlösungen im allgemeinen scharf titrieren.[1]) Hierbei verbrauchen die Alkoholate des Aluminiums, Bors, Eisens, des drei- und fünfwertigen Antimons glatt 1 Atom Alkali unter Bildung *neutraler* Salze. Die *Zirkon-*, *Selen-* und *Tellur*-alkoholate geben bei der Neutralisation *saure* Salze von der Zusammensetzung $[Zr(OR)_6]HMe^I$, $[Se(OR)_6]HMe^I$ und $[Te(OR)_6]HMe^I$. Die *Stanni-* und *Titan*-alkoholate liefern bei der Neutralisation in *alkoholischer* Lösung *übersaure* Salze von der Zusammensetzung $[Sn(OR)_6]_2H_3Me^I$ und $[Ti(OR)_6]_2H_3Me^I$. Bei Ausschluß von Alkohol lassen sich auch das saure und neutrale Alkalizinnäthylat $[Sn(OR)_6]HNa$ und $[Sn(OR)_6]K_2$ darstellen. Diese Salze lösen sich in Alkohol infolge alkoholytischer Spaltung mit alkalischer Reaktion.

Um einen anschaulichen Begriff von der ausgesprochenen *Säurenatur der Alkoxosäuren* zu geben, stellen wir nachfolgend einige *Titrationsergebnisse* der oben erwähnten Alkoxyde zusammen; die Titrationen erfolgten, abgesehen vom Eisenäthylat, das in Benzollösung titriert wurde, in alkoholischer

---

[1]) Man kann diesen Vorgang statt als Neutralisation der Alkoxosäuren auch als eine Anlagerung von Alkalialkoholat bzw. von Alkoxylionen an die Alkoxyde auffassen. Daß jedoch die alkoholischen Lösungen der Alkoxyde tatsächlich sauer reagieren, also die freien Alkoxosäuren bzw. ihre Oxoniumsalze, wenn auch wahrscheinlich nur in geringer Menge enthalten, geht daraus hervor, daß diese Lösungen wie schon in einer früheren Abhandlung erwähnt (A. 455, 234), lebhaft mit Diazomethan reagieren.

Digitized by Google

Lösung. Voraussetzung ist bei diesen Titrationen natürlich der völlige Ausschluß von Wasser.

Alkoxyd	g Substanz	Verbr. ccm $^n/_1$-Na-Alkoholat	Ber. für 1 Äquivalent
$B(OCH_3)_3$	1,2854	12,22	12,38
$Al(i-OC_3H_7)_3$ . . .	0,5500	2,79	2,69
$Fe(OC_2H_5)_3$	1,088	5,70	5,83
$Sb(OC_2H_5)_5$	2,033	5,78	5,99
$Te(OC_2H_5)_4$	6,6415	21,58	21,59
$Zr(OC_2H_5)_4$	1,4556	5,20	5,36
$Sn(OC_2H_5)_4$	1,5425	3,16	2,58 [1])
$Ti(OC_4H_9)_4$	5,6348	8,20	8,28 [1])

Wie schon erwähnt, haben wir bei den Borsäureestern beobachtet, daß die Neigung zur Anlagerung von Alkalialkoholaten außerordentlich abhängig ist von der *Natur des Alkoxyls*. Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß nur die *Methyl-* und *Benzyl*-ester in den betreffenden Alkoholen gelöst, bei der Titration mit $^n/_{10}$-Natriumalkoholat-Lösungen die für 1 Äquivalent berechnete Menge Alkalialkoholat verbrauchen, die übrigen Borsäureester dagegen nur einen geringen Bruchteil dieser Menge. In diesen Fällen ist außerdem der Umschlag recht unscharf, so daß die angegebenen Zahlen nur als angenäherte Vergleichswerte zu betrachten sind. Beim Borsäure-methyl- und -benzyl-ester erfolgt der Umschlag dagegen, ebenso wie bei allen oben angegebenen Alkoxyden scharf auf 1 Tropfen. Bei Verwendung konzentrierter Alkoholatlösungen und unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel lassen sich, wie der in der Tabelle (S. 122) zuletzt aufgeführte Versuch zeigt, auch die Borsäureester höher molekularer Alkohole scharf titrieren.

Bemerkenswert ist die *verschiedene Acidität der Alkoxosäuren, welche sich vom drei- und fünfwertigen Antimon* ableiten. Während sich das Antimon-*penta*-äthylat in alkoholischer Lösung scharf einbasisch titriert, verbrauchen die

[1]) Berechnet für $^1/_2$ Äquivalent.

Digitized by Google

Borsäureester	Lösungsmittel 20 ccm	g Substanz	Verbr. ccm $^n/_{10}$-Alkoholat	Ber. für 1 Äquiv.
Methylester	Methylalkohol	0,3202	29,8	30,82
Benzylester	Benzylalkohol	0,2811	8,36	8,49
Äthylester	Äthylalkohol	0,2130	1,9	14,60
n-Propylester	n-Propylalkohol	0,1212	0,4	6,45
i-Propylester	Isopropylalkohol	0,2767	0,1	14,72
„	Benzol	4,4908	11,77 (2 n-Methylat)	11,94

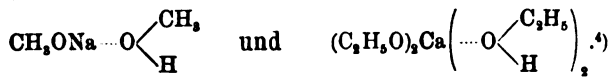
Antimonigsäureester unter diesen Bedingungen infolge weitgehender alkoholytischer Spaltung nur einen Bruchteil der theoretischen Alkalimenge. Nur bei möglichstem Alkoholausschluß, z. B. bei der Neutralisation der benzolischen Lösung mit 2n-Natriummethylat wird nahezu die theoretische Menge Alkali zur Neutralisation gebraucht. Noch auffallender ist der Unterschied zwischen *Stanno-* und *Stanniäthylat.* Während letzteres sich in Alkohol mit saurer Reaktion löst und sehr beständige Alkoxosalze liefert, scheint das Stannoäthylat überhaupt nicht zur Bildung von Alkoxosalzen befähigt zu sein. Dies Verhalten entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß von einem Element die Verbindungen der höheren Wertigkeitsstufe, d. h. diejenigen mit einer höheren Aufladung des Zentralatoms, eine größere Neigung zur Komplexbildung besitzen, als die der niederen Wertigkeitsstufe.

Die *Alkoxosäuren* sind fast durchweg *saurer als die entsprechenden Hydroxyde, Orthosäuren und Hydroxosäuren,* was sich darin äußert, daß die *neutralen* alkoholischen Lösungen der Alkoxo-alkalisalze beim Verdünnen mit Wasser, wobei natürlich Hydrolyse eintritt, *alkalisch* werden. Nur die *Alkoxoselensäuren* $[Se(OR)_6]H_2$ besitzen etwa die gleiche Acidität wie die selenige Säure. Bei beiden reagieren die sauren Alkalisalze neutral. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösungen der sauren Alkali–Selen-alkoholate $[Se(OR)_6]HNa$ mit Wasser bleibt die Reaktion der Lösung unter Bildung saurer Alkaliselenite infolgedessen neutral.

Digitized by Google

Versucht man aus den sauren alkoholischen Lösungen der Alkoxyde die Alkoxosäuren in Substanz zu isolieren, so erhält man in allen Fällen die *alkoholfreien* Alkoxyde. Insbesondere haben wir die Aluminiumalkoholate daraufhin genau geprüft, da sich in der Literatur[1]) Angaben über einen Krystallalkoholgehalt des Aluminiumäthylats finden, und auch wir anfänglich auf Grund auffallender Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiumäthylats an ein krystallalkoholhaltiges Aluminiumäthylat glaubten.[2]) Eine genaue Prüfung hat jedoch das Irrtümliche unserer Ansicht erwiesen. Sämtliche Aluminiumalkoholate scheiden sich aus ihren Lösungen *alkoholfrei* aus. Die freien Alkoxosäuren scheinen danach nicht existenzfähig.

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Halogenosäuren, die gleichfalls nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Metallsalzen oder Oxoniumsalzen existenzfähig sind. Der Grund liegt nach Hantzsch[3]) darin, daß Säuren mit ionogen gebundenem Wasserstoff nicht existieren und es erscheint naheliegend, die Nichtexistenz der freien Alkoxosäuren auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Hierfür spricht der Umstand, daß die *Alkali-* und *Erdalkali-Alkoholate*, welche beim Auflösen in Alkoholen keine Alkoxosäuren liefern, wie schon lange bekannt, wohldefinierte Krystallalkohol-Verbindungen bilden. Dieselben sind als reine *Anlagerungsverbindungen* mit homöopolar gebundenem Wasserstoff in folgender Weise zu formulieren:



Die *Darstellung der Alkoxosalze* erfolgt durch Zusammengeben der betreffenden Alkoxyde in einem geeigneten Lösungsmittel, durch Neutralisation der Alkoxosäuren in alkoholischer Lösung mit einem alkalisch reagierenden Metallalkoholat oder endlich durch Auflösen eines Metalls

---

[1]) Henle, B. **53**, 721 (1920). [2]) Vgl. A. **444**, 231 (1925).
[3]) Hantzsch, B. **60**, 1941 (1927); Ph. Ch. **134**, 406 (1928).
[4]) Vgl. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 42.

Digitized by Google

in der alkoholischen Lösung eines Alkoxyds. So löst sich das Magnesium, das im allgemeinen mit Alkohol nur schwer in Reaktion zu bringen ist, in einer alkoholischen Natriumäthylatlösung spielend auf, wie in einer Säure. Das Aluminium, das mit Alkohol nur unter der katalytischen Mitwirkung von Quecksilberchlorid oder Jod reagiert, löst sich in Natriumäthylatlösungen leicht unter Bildung des Salzes $[Al(OC_2H_5)_4]Na$. Schließlich kann es vorteilhaft sein, die beiden Metalle gleichzeitig, sei es in Form von Legierungen, sei es in Form von Mischungen, in Alkohol zu lösen. So konnten wir das *Kalium–Beryllium-äthylat* $[Be(OC_2H_5)_4]K_2$ nur in der Weise gewinnen, daß wir in eine Suspension von fein pulverisiertem Beryllium in Äthylalkohol die berechnete Menge Kalium eintrugen. Mit fertiger Kaliumäthylatlösung reagiert das Beryllium ebensowenig wie mit Alkohol.

Eine Reihe von Alkoxosalzen stellten wir durch *doppelte Umsetzung* der Alkalisalze der Alkoxosäuren mit wasserfreien Metallchloriden in alkoholischer Lösung her. So gewinnt man leicht das *Kupfer-*, *Nickel-* und *Kobalt–Aluminiumäthylat* durch Umsetzung von Kalium–Aluminiumäthylat mit wasserfreiem Kupferchlorid, Nickelchlorid und Kobaltchlorür.

Die Alkoxosalze sind ausgezeichnet durch die mehr oder minder leichte *Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.* So lösen sich einige Calcium- und Magnesium–Aluminiumalkoholate schon in der Kälte spielend in allen organischen Lösungsmitteln einschließlich Petroläther. Das Kupfer–Aluminium-äthylat löst sich in Benzol mit intensiv dunkelblauer Farbe, während Kupferäthylat und Aluminiumäthylat in Benzol nicht oder kaum löslich sind. Als besonders geeignete Krystallisationsmittel für viele schwer lösliche Alkoxosalze haben sich die Halogenbenzole und Halogennaphtaline bewährt. Die Löslichkeit der Alkoxosalze in organischen Lösungsmitteln gestattet die *Bestimmung ihrer Molekulargrößen.* Soweit die bisher noch spärlich ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, scheinen sich die Alkoxosalze in organischen Lösungsmitteln *mono-*

Digitized by Google

molekular zu lösen. Die Molekulargewichtsbestimmungen bereiten indessen bei der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Alkoxosalze erhebliche Schwierigkeiten, so daß wir auf unsere bisherigen Bestimmungen kein allzu großes Gewicht legen möchten; die Versuche bedürfen noch sehr der Ergänzung.

Die auffallend leichte Löslichkeit einzelner Alkoxosalze in organischen Lösungsmitteln im Verein mit der Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Calcium- und Magnesium–Aluminium-alkoholate (vgl. oben) lassen die Vermutung aufkommen, daß einzelne dieser Alkoxosalze *homöopolar* gebaut sind[1]), also *Pseudosalze* im Sinne von Hantzsch[2]) darstellen. Eine Entscheidung hierüber werden wir durch Ausführung von Leitfähigkeitsbestimmungen zu treffen versuchen.

Die weitgehende Ähnlichkeit zwischen den Alkoxosäuren und Hydroxosäuren und ihren Salzen ließ von vornherein Übergänge zwischen beiden Verbindungsreihen erwarten. Wir haben bisher nur wenige dieser *Alkoxo–Hydroxosäuren*, die als Vor- bzw. Zwischenstufen der Hydrolyse der Alkoxosäuren zu betrachten sind, untersucht und zwar vor allem von dem Gesichtspunkt aus, welche Änderungen in der Acidität der Ersatz der Alkoxylgruppen durch Hydroxylgruppen hervorruft. Bisher haben wir nur das *Aluminium-hydroxo-äthylat* $Al(OH)(OC_2H_5)_2$ und das *Aluminium-dihydroxo-cyclohexanolat* $Al(OH)_2(OC_6H_{11})$ nach dieser Richtung hin geprüft. Das Aluminium-hydroxo-äthylat löst sich in Alkohol mit *saurer Reaktion* und liefert mit Natriumäthylat ein *Natriumsalz* von der Formel $[Al(OH)(OC_2H_5)_3]Na$; dasselbe löst sich in Alkohol infolge teilweiser Dissoziation mit alkalischer Reaktion, während das Natrium–Aluminiumäthylat nicht alkoholytisch gespalten wird. Auch bei Abwesenheit von Alkohol z. B. bei der Neutralisation mit $^n/_1$-Natriumäthylatlösung in Xyllollösung verbraucht das Aluminium-hydroxoäthylat nur etwa $^4/_5$ der berechneten Alkalimenge.

[1]) Vgl. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, S. 83.
[2]) Hantzsch, Z. a. Ch. **160**, 5 (1927).

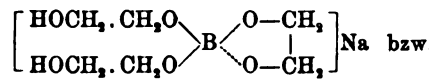
Digitized by Google

Das *Aluminium-dihydroxo-cyclohexanolat* ist in alkoholischer Lösung *nicht mehr sauer* und addiert auch in Benzollösung kein Natriumäthylat. Die Neigung zur Bindung von Alkoxylionen nimmt also in der Reihenfolge

$$Al(OC_2H_5)_3 \qquad Al(OH)(OC_2H_5)_2 \qquad Al(OH)_2(OC_6H_{11})$$

stark ab. Wir beabsichtigen diese Übergangsstufen zwischen Alkoxo- und Hydroxosäuren noch genauer zu untersuchen, da diese Verbindungen vielleicht näheren Aufschluß über die Natur der Metallhydroxyde, Orthosäuren und Hydroxosäuren und ihr Verhalten bei der Salzbildung geben können.

Interessante Ergebnisse verspricht ferner die in Angriff genommene Untersuchung der *Alkoxyde mehrwertiger Alkohole.* Dieselben bilden *innerkomplexe Alkoxosäuren*, indem die Komplexbildung mit einer der freien Hydroxylgruppen intramolekular erfolgt. So besitzt der *Borsäure-triglykolester* $B(OCH_2CH_2OH)_3$ direkt den Charakter einer Säure; er liefert ein prächtig krystallisierendes *Natriumsalz* und wird aus seiner Dioxanlösung mit gasförmigem Ammoniak direkt als *Ammoniumsalz* gefällt. Diesen Salzen sind die Strukturformeln

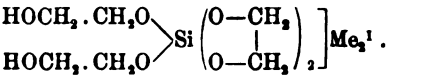


zuzuschreiben.

Ähnliche Formeln besitzen die bekannten komplexen Borsäureverbindungen mit mehrwertigen Alkoholen.[1]) Die Komplexbildung wird dadurch, daß sie intramolekular erfolgt, bedeutend erleichtert, so daß diese komplexen Borsäuren auch in den mäßig verdünnten wäßrigen Lösungen der mehrwertigen Alkohole beständig sind. Diese Zunahme der Stabilität durch die intramolekulare Komplexbildung zeigt sich besonders auffallend bei den Derivaten der Kieselsäure. Während die Orthokieselsäureester der *einwertigen* Alkohole keine Alkoxosäuren liefern, sind die *Orthoglykol-* und *Glycerinester der Kieselsäure* Säuren, die sich scharf titrieren lassen. Den Salzen dieser intramolekularen Alkoxosäuren dürfte folgende Konstitutionsformel zukommen:

[1]) Vgl. Hermans, Z. a. Ch. **142**, 83 (1925); Ph. Ch. **113**, 338 (1924).

Digitized by Google



Ähnlich gebaute innerkomplexe Alkoxosäuren und Salze leiten sich vom *Titanglykolat* und *Arsenigsäure-glykolester* ab.

Die eingehende Untersuchung dieser innerkomplexen Alkoxosäuren habe ich mit Herrn cand. chem. W. Kairies begonnen; wir bitten, uns dieses Gebiet noch einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung der Alkoholate und Alkoxosalze ist der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Substanzen Rechnung zu tragen. Sämtliche Alkohole und Lösungsmittel sind aufs sorgfältigste zu trocknen. Zur Filtration eignen sich am besten hohe, schmale Glassinternutschen, die oben mit einem durchbohrten Gummistopfen und rechtwinklig gebogenem Glasrohr versehen sind. Letzteres ist mit einer Trockenvorrichtung verbunden, durch die Luft, oder was bei der Autoxydationsneigung mancher Alkoholate und Alkoxosalze zweckmäßiger ist, Wasserstoff hindurchgesogen wird. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung der Alkoxosalze und der verwendeten Analysenmethoden findet sich in der Dissertation von Th. Bersin, Königsberg 1928.

A. Alkoxosalze mit einwertigem Zentralatom.

Kalium-Lithium-isopropylat, $[Li(i\text{—}OC_3H_7)_2]K$.

0,7 g Lithium und 3,94 g Kalium werden unter Erwärmen in 60 ccm Isopropylalkohol gelöst. Zuerst geht das Kalium, dann allmählich das Lithium in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in mikroskopisch kleinen Nädelchen ab, die abgesogen und bei 120° im Vakuum getrocknet werden.

$C_6H_{14}O_2LiK$	Ber.	K 23,82	Li 4,23
	Gef.	„ 24,35	„ 4,31.

Durch viel Isopropylalkohol wird das Salz in seine Komponenten gespalten. Erwärmt man 1 g des Salzes mit

Digitized by Google

60 ccm Isopropylalkohol, so bleibt das schwer lösliche Lithium-isopropylat zurück, und aus der überstehenden klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kalium-isopropylat C_3H_7OK, $3C_3H_7OH$, in großen Krystallnadeln ab.

B. Alkoxosalze mit zweiwertigem Zentralatom.

1. *Kalium–Beryllium-äthylat,* $[Be(OC_2H_5)_4]K_2$.

0,9 g pulverisiertes Beryllium und 4 g Kalium werden zusammen in 30 ccm Äthylalkohol gelöst, wobei das Kalium portionsweise eingetragen wird. Das Beryllium geht allmählich in Lösung. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird mit 50 ccm Alkohol verdünnt, filtriert und das Filtrat über Phosphorpentoxyd eingedunstet. Kleine Täfelchen, die sich aus Benzol, Xylol und Chlorbenzol umkrystallisieren lassen.

$C_8H_{20}O_4K_2Be$	Ber.	K 29,25	Be 3,37
	Gef.	„ 28,55	„ 3,23.

2. *Natrium–Magnesium-n-propylat,* $[Mg(OC_3H_7)_4]Na_2$.

Zu einer aus 2,4 g Magnesiumgrieß, 50 g n-Propylalkohol und etwas Quecksilberchlorid bereiteten Suspension von Magnesium-n-propylat gibt man 50 g n-Propylalkohol und dann unter Erwärmen allmählich 4,6 g Natrium hinzu. Das Magnesium-propylat geht fast ganz in Lösung. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Brombenzol umkrystallisiert. Das Natrium–Magnesium-n-propylat krystallisiert in kleinen Nadeln, welche 1 Mol. Brombenzol enthalten. Dasselbe entweicht beim $^1/_2$ stündigen Erhitzen im Vakuum auf 150°.

$C_{11}H_{28}O_4Na_2Mg$	Ber.	Na 15,01	Mg 7,93
	Gef.	„ 14,67	„ 7,45.

3. *Kalium–Calcium-benzylat,* $[Ca(OCH_2.C_6H_5)_4]K_2$.

Man vermischt eine mit dem gleichen Volumen Benzol verdünnte benzylalkoholische Calciumbenzylat-Lösung (1 Mol.) mit einer Kaliumbenzylatlösung (2 Mol.), deren Gehalt man

Digitized by Google

durch Titration ermittelt hat. Der entstehende schleimige Niederschlag vermehrt sich beim Abdestillieren des Benzols. Man filtriert und krystallisiert aus viel Dioxan um; feine Nädelchen, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_{28}H_{28}O_4K_2Ca$	Ber.	K 14,31	Ca 7,33
	Gef.	„ 14,21	„ 7,29.

Die Darstellung anderer Alkali–Calcium-alkoholate gelang uns ebensowenig, wie die Darstellung eines Calcium–Magnesium-alkoholats, was wohl mit der Schwerlöslichkeit der meisten Erdalkalialkoholate und der großen Zerfallsneigung ihrer Alkoxosalze zusammenhängt.

4. *Alkoxosalze des Zinks.*

Kalium–Zink-methylat, $[Zn(OCH_3)_3]K$.

Zu einer Lösung von 1 g Kalium in 20 g Methylalkohol werden im Stickstoffstrom 4,4 g Zinkäthyl (ber. 3 g) tropfenweise zugegeben und bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht. Man filtriert vom überschüssigen Zinkmethylat ab und dunstet das Filtrat über Phosphorpentoxyd ein. Das Kalium–Zink-methylat scheidet sich in großen, bis zu 1 cm langen Nadeln ab, die abgesogen, mit Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

$C_3H_9O_3KZn$	Ber.	K 19,80	Zn 33,10
	Gef.	„ 19,25	„ 32,62.

Wird das Salz vor dem Trocknen, d. h. unmittelbar nach dem Auswaschen mit Äther analysiert, so enthält es 1 Mol. Krystall- oder Konstitutionsalkohol.

$C_3H_9O_3KZn + CH_3OH$	Ber.	K 17,03	Zn 28,48
	Gef.	„ 17,09	„ 28,68.

Das Kalium–Zink-methylat ist leicht löslich in Methylalkohol mit *alkalischer* Reaktion.

Kalium–Zinkäthylat, $[Zn(OC_2H_5)_3]K$.

Die Darstellung erfolgte wie beim Methylat. Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren leicht unter Braunfärbung.

$C_6H_{15}O_3KZn$	Ber.	K 16,32	Zn 27,29
	Gef.	„ 16,10	„ 27,47.

Digitized by Google

Natrium-Zink-isopropylat, $[Zn(i-OC_3H_7)_3]Na$.

Zu einer aus 11,47 g Zinkäthyl und 50 ccm Isopropylalkohol dargestellten Suspension von Zink-isopropylat gibt man eine Lösung von 2,14 g Natrium in 150 ccm Isopropylalkohol und erwärmt das Ganze $^1/_2$ Stunde zum Sieden. Dann wird noch warm von etwas ungelöstem abdekantiert. Das Salz krystallisiert beim Abkühlen in langen Nadeln.

$C_9H_{21}O_3NaZn$	Ber.	Na 8,66	Zn 24,62
	Gef.	„ 8,44	„ 24,87.

Aluminium-Zink-isopropylat, $[Zn(i-OC_3H_7)_3]_3Al$.

Die Vereinigung von Zink-alkoholaten und Aluminiumalkoholaten verläuft unvollständig, so daß man neben dem Alkoxosalz auch die unverbundenen Komponenten erhält, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können.

Zu einer Lösung von 1,5 g Aluminium ($^1/_{20}$ Atom) in 50 ccm Isopropylalkohol werden 27,5 g Zinkisopropylat ($^3/_{20}$ Mol.) hinzugegeben und das Ganze 24 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom ungelösten Zinkisopropylat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Beim Abkühlen scheiden sich zunächst große Oktaeder von Aluminium-isopropylat ab, von denen abfiltriert wird. Man engt das Filtrat weiter ein, bis sich kleine rhombische Prismen abzuscheiden beginnen, deren Menge beim Stehen zunimmt. Die Krystalle werden filtriert und mit wenig Benzol gewaschen. Sie lassen sich aus Benzol, Xylol und Chlorbenzol umkrystallisieren.

$C_{27}H_{63}O_9Zn_3Al$	Ber.	Zn 25,99	Al 3,57
	Gef.	„ 24,49	„ 2,93.

Bei einem Versuch, das *Zink-Aluminium-isopropylat* der Formel $[Al(i-OC_3H_7)_4]_3Zn$ durch direkte Anlagerung von Zinkisopropylat an Aluminium-isopropylat darzustellen, wobei Zink und Aluminium im Verhältnis 1 : 2 angewandt wurden, wurde gleichwohl nur das obige Salz erhalten.

C. Alkoxosalze mit dreiwertigem Zentralatom.

1. *Alkoxosalze des Bors.*

Von den zur Darstellung von Alkoxosalzen verwendeten Borsäureestern wurde neu dargestellt der *Borsäure-benzyl-*

Digitized by Google

ester $B(OCH_2C_6H_5)_3$, durch Umsetzen von Boracetat mit Benzylalkohol[1]); er bildet ein prächtig violett fluorescierendes Öl vom Siedep.$_{12}$ 238—239°.

Über das charakteristische *Verhalten der Borsäureester bei der Titration mit Alkali-alkoholatlösungen* ist bereits im theoretischen Teil berichtet.

Eine größere Anzahl von Salzen der Alkoxoborsäuren ist bereits von Copaux und Cambi beschrieben worden. Neu dargestellt haben wir die folgenden Salze:

Zink-Bor-methylat, $[B(OCH_3)_4]_2Zn$.

12,57 g Zinkäthyl wurden durch Erwärmen mit 50 ccm Methylalkohol in Zinkmethylat verwandelt. Der entstandene Brei von Zinkmethylat wird mit 20 g Borsäuremethylester versetzt und 2 Stunden gekocht. Bis auf einen geringen Rest, der abfiltriert wird, geht das Zinkmethylat in Lösung. Beim Eindunsten über Phosphorpentoxyd scheidet sich das Salz in Form undeutlicher Nadeln ab.

$C_8H_{24}O_8B_2Zn$	Ber.	Zn 19,50	B 6,46
	Gef.	„ 18,81	„ 6,13.

Natrium-Bor-isoamylat, $[B(i-OC_5H_{11})_4]Na$.

Beim Vermischen von Borsäure-amylester mit der äquivalenten Menge Natriumamylat in Amylalkohol scheidet sich das Salz als voluminöser Niederschlag ab, der mit Benzol und Petroläther gewaschen und getrocknet wird. Leicht löslich in heißem Xylol.

$C_{20}H_{44}O_4BNa$	Ber.	Na 6,02	B 2,83
	Gef.	„ 5,80	„ 2,87.

Kalium-Bor-benzylat, $[B(OCH_2.C_6H_5)_4]K$.

Darstellung wie das vorhergehende Salz.

$C_{28}H_{28}O_4BK$	Ber.	K 8,18	B 2,26
	Gef.	„ 8,16	„ 2,32.

Natrium-Bor-phenolat, $[B(OC_6H_5)_4]Na$.

Durch Zugabe einer äquivalenten Menge Borsäure-phenylester zu einer Aufschlämmung von Natriumphenolat in Xylol. Das Salz ist schwer löslich in Xylol, wenig löslich in Chlorbenzol und Chlornaphtalin, aus denen es in feinen Nadeln krystallisiert.

$C_{24}H_{20}O_4BNa$	Ber.	Na 5,66	B 2,66
	Gef.	„ 5,22	„ 2,46.

[1]) Vgl. Pictet u. Geleznoff, B. 36, 2219 (1903).

Digitized by Google

2. *Alkoxosalze des Aluminiums.*

Die von uns verwandten Aluminiumalkoholate sind bereits größtenteils von Tischtschenko[1]) dargestellt worden. Vom *Aluminiumäthylat* haben wir sowohl die gewöhnliche, schwer lösliche Form (β-Form), wie auch die von Child und Adkins[2]) aufgefundene leicht lösliche Form (α-Form) untersucht. Hinsichtlich der Bildung von Alkoxosäuren und Alkoxosalzen verhalten sich die beiden Formen des Aluminiumäthylats gleich. Neu dargestellt haben wir das *Aluminium-cyclohexanolat, Aluminium-benzylat, Aluminium-hydroxo-äthylat* und *Aluminium-dihydroxo-cyclohexanolat.*

Aluminium-hydroxo-äthylat, $Al(OH)(OC_2H_5)_2$.

Während das β-Aluminiumäthylat in absolutem Alkohol nahezu unlöslich ist, geht es beim längeren Kochen mit wasserfreiem Alkohol allmählich in Lösung. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Aluminium-hydroxoäthylat in schönen, durchsichtigen Krystallnadeln aus. Über den Mechanismus der Bildung des Aluminiumhydroxoäthylats wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

$C_4H_{11}O_3Al$	Ber.	Al 20,20		C 35,81		H 8,27
	Gef.	„ 20,06		„ 38,23		„ 8,52.

Aluminium-cyclohexanolat, $Al(OC_6H_{11})_3$.

5 g Aluminiumgrieß werden in einer Mischung von 44 g Cyclohexanol und 30 ccm Xylol unter Erwärmen gelöst, und die etwas braun gefärbte Lösung heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Aluminium-cyclohexanolat in durchsichtigen Prismen ab, die abgesogen, mit Xylol und Petroläther gewaschen und getrocknet werden. Es krystallisiert gut aus Xylol. Auch unter 2 mm läßt es sich nicht unzersetzt destillieren.

$C_{18}H_{33}O_3Al$	Ber.	Al 8,32
	Gef.	„ 8,71.

Aluminium-dihydroxo-cyclohexanolat, $Al(OH)_2(OC_6H_{11})$.

10 g Aluminium-cyclohexanolat wurden in einem Bombenrohr 9 Stunden auf 275° erhitzt. Der Rohrinhalt war flüssig. Beim Erhitzen destilliert Cyclohexen ab, und das Aluminium-dihydroxo-cyclohexanolat bleibt als zähflüssiger Rückstand zurück, leicht löslich in Benzol.

---

[1]) Tischtschenko, C. **1900**, I, 10, 585; Adkins, Am. Soc. **44**, 2175 (1922).

[2]) Child u. Adkins, Am. Soc. **45**, 3013 (1923).

Digitized by Google

$C_6H_{13}O_3Al$	Ber.	Al 16,85
	Gef.	„ 16,88.

Aluminiumbenzylat, $Al(OCH_2.C_6H_5)_3$.[1])

15 g Aluminiumgrieß wurden in einer Mischung von 150 ccm Benzylalkohol und 150 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst. Man filtriert heiß und destilliert das Benzol und den überschüssigen Alkohol ab. Der Rückstand erstarrt krystallinisch und wird aus 500 ccm niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert; große, durchsichtige, prismatische Säulen vom Schmelzp. 59—60°, Siedep.$_{9,5}$ 283—284°, doch tritt meist bei der Destillation Zersetzung ein.

$C_{21}H_{21}O_3Al$	Ber.	Al 7,75
	Gef.	„ 7,99.

Titrationen der Aluminiumalkoholate mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung, Indicator Thymolphtalein.

Die Aluminiumalkoholate geben sehr stabile Alkoxosalze, die durch Alkohol nicht alkoholytisch gespalten werden. Sie lassen sich daher, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, auch in *alkoholischer* Lösung mit Natriumalkoholaten scharf titrieren. Das in Alkohol schwer lösliche Aluminiumäthylat und Aluminium-cyclohexanolat wurde in Benzol bzw. Xylollösung titriert. Alle Titrationen müssen bei sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit erfolgen.

Alkoholate	g	Verbr. ccm $^n/_1$-Natriumalkoholat	Ber. ccm für 1 Äquivalent
Äthylat	3,2970	20,53	20,34
„	2,5710	15,96	15,86
n-Propylat	1,0920	5,20	5,35
i-Propylat	0,5500	2,79	2,69
n-Butylat	2,4560	9,33	9,98
i-Butylat	0,8945	3,70	3,63
i-Amylat	0,6770	2,38	2,35
Cyclohexanolat . . .	1,5960	5,28	4,92
Benzylat	5,6370	15,57	16,19

[1]) Das Aluminiumbenzylat wurde neuerdings von Ponndorf [Z. Ang. 39, 138 (1926)] dargestellt.

Digitized by Google

Das *Aluminium-hydroxoäthylat* verbraucht infolge alkoholytischer Spaltung des entstehenden Alkoxosalzes zur Neutralisation nur $^4/_5$ der berechneten Alkalimenge.

1,1075 g verbrauchten in Xylol 6,45 ccm n/1-Natriumäthylat, berechnet für 1 Äquivalent 8,26 ccm.

Das *Aluminium-dihydroxo-cyclohexanolat* verbraucht in Benzollösung kein Alkali.

Kalium–Aluminium-methylat, $[Al(OCH_3)_4]K$.

Durch Auflösen von 2,7 g Aluminiumgrieß in einer Auflösung von 3,9 g Kalium in 50 ccm Methylalkohol. Man filtriert, versetzt mit 20 ccm Chlorbenzol und destilliert den Methylalkohol im Vakuum ab, worauf sich das Salz in Nadeln abscheidet. Leicht löslich in Methylalkohol, löslich in heißem Xylol, Chlorbenzol und Dekalin.

$C_4H_{12}O_4KAl$	Ber.	K 20,56	Al 14,16
	Gef.	„ 20,57	„ 14,20.

Lithium–Aluminium-methylat, $[Al(OCH_3)_4]Li$.

Durch Auflösen von 9 g Aluminiumgrieß in einer *in der Kälte* hergestellten Auflösung von 2 g Lithium in 150 ccm Methylalkohol. Man filtriert, engt auf 50 ccm ein, und läßt im Eisschrank krystallisieren. Farblose Nadeln, krystallisiert aus Xylol und Chlorbenzol.

$C_4H_{12}O_4LiAl$	Ber.	Li 4,39	Al 17,07
	Gef.	„ 4,43	„ 16,92.

Kalium–Aluminium-äthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]K$.

Durch Auflösen von Aluminium oder Aluminiumäthylat in einer alkoholischen Kaliumäthylatlösung, Abdestillieren des Alkohols und Krystallisation aus Chlorbenzol, Cymol oder Dioxan + Äther; feine Nadeln, die sich beim Aufbewahren leicht bräunen.

$C_8H_{20}O_4AlK$	Ber.	K 15,88	Al 10,95
	Gef.	„ 15,80	„ 10,89.

Natrium–Aluminium-äthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]Na$.

Darstellung wie das Kaliumsalz. Krystallisiert aus Chlornaphtalin in prachtvollen Nadeln.

$C_8H_{20}O_4AlNa$	Ber.	Na 10,00	Al 11,72
	Gef.	„ 9,43	„ 11,36.

Thallium–Aluminium-äthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]Tl$.

Durch Neutralisation einer Aluminiumäthylat–Xylol-Lösung mit Thalliumäthylat (Indicator Thymolphtalein). Krystallisiert aus Xylol in großen Säulen, leicht löslich in Alkohol.

Digitized by Google

$C_8H_{20}O_4AlTl$	Ber. Tl 49,67	Al 6,55
	Gef. „ 49,02	„ 6,43.

Calcium-Aluminium-äthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]_2Ca$.

4 g Calciumspäne und 5,4 g Aluminiumspäne werden unter Zusatz von etwas Jod in 150 ccm Alkohol gelöst, filtriert und der Alkohol vollständig, zuletzt unter Evakuieren, abdestilliert. Das Calcium-Aluminium-äthylat bleibt als schaumige Masse zurück, die nur geringe Krystallisationsneigung besitzt.

$C_{16}H_{40}O_8Al_2Ca$	Ber. Ca 8,82	Al 11,86
	Gef. „ 8,59	„ 11,48.

Magnesium-Aluminium-äthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]_2Mg$.

2,4 g Magnesiumgrieß (1 Atom) und 5,4 g Aluminiumgrieß (2 Atome) werden unter Zusatz von etwas Quecksilberchlorid und Jod in 100 ccm Alkohol gelöst, im Wasserstoffstrom filtriert und das Filtrat durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Siedep.$_4$ 220—228°, hauptsächlich bei 225°; Ausbeute 23,9 g (55 Proc.). Das Destillat erstarrt zu eisblumenartigen Krystallen, Erstarrp. 129°. Leicht löslich in Benzol, Chlorbenzol und Petroläther, unlöslich in Chloroform und Äther.

$C_{16}H_{40}O_8Al_2Mg$	Ber. Mg 5,55	Al 12,30
	Gef. „ 5,85	„ 12,65.

Magnesium-Aluminium-äthylat, $[Al(OC_2H_5)_6]_2Mg_3$.

4,05 g Aluminiumspäne (1 Atom) und 5,4 g Magnesiumgrieß (1,5 Atome) werden unter Zusatz von etwas Quecksilberchlorid und Jod in 150 ccm Alkohol gelöst, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Das Salz schmilzt im Ölbad von 240° zu einer klaren Schmelze zusammen, erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, die nur geringe Krystallisationsneigung besitzt. Bei der Destillation zerfällt das Salz in Magnesiumäthylat und das Magnesium-Aluminiumäthylat mit koordinativ vierwertigem Aluminium, das abdestilliert.

Das Verhältnis von Mg : Al wurde gefunden zu 2,98 : 2.

Kalium-Aluminium-propylat, $[Al(OC_3H_7)_4]K$.

Durch Neutralisation einer Aluminium-n-propylatlösung mit Kaliumpropylat. Feine Nadeln aus Xylol, Schmelzp. 157—158°.

Digitized by Google

$C_{12}H_{28}O_4AlK$	Ber.	K 12,94	Al 8,92
	Gef.	„ 12,90	„ 9,01.

Kalium-Aluminium-isopropylat, $[Al(i-OC_3H_7)_4]K$.

Darstellung wie das vorhergehende Salz. Feine Nadeln aus Chlorbenzol oder Alkohol + Äther.

$C_{12}H_{28}O_4AlK$	Ber.	K 12,94	Al 8,92
	Gef.	„ 12,61	„ 8,79.

Calcium-Aluminium-isopropylat, $[Al(i-OC_3H_7)_4]_2Ca$.

Durch Auflösen von Calcium und Aluminium in Isopropylalkohol unter Zusatz von Quecksilberchlorid und Jod. Nachdem man sich überzeugt hat, daß in der Lösung das Verhältnis von Ca : Al annähernd gleich 1 : 2 ist, destilliert man den Alkohol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Siedep.$_3$ 230—240°; Ausbeute 70 Proc.

$C_{24}H_{56}O_8Al_2Ca$	Ber.	Ca 7,07	Al 9,52
	Gef.	„ 6,85	„ 9,86.

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; krystallisiert aus Isopropylalkohol in rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 124°.

Magnesium-Aluminium-isopropylat, $[Al(i-C_3H_7)_4]_2Mg$.

Darstellung wie das vorhergehende Salz. Siedep.$_3$ 130—142°, Siedep.$_7$ 154—161°; erstarrt beim Abkühlen zu tafelförmigen Krystallen, vom Erstarrp. 20,2°.

$C_{24}H_{56}O_8Al_2Mg$	Ber.	Mg 4,37	Al 9,69
	Gef.	„ 4,61	„ 9,70.

Kalium-Aluminium-n-butylat, $[Al(OC_4H_9)_4]K$.

Durch Neutralisation von Aluminiumbutylat mit Kaliumbutylat; krystallisiert aus Chlorbenzol in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165°.

$C_{16}H_{36}O_4AlK$	Ber.	K 10,91	Al 7,53
	Gef.	„ 10,25	„ 7,06.

Lithium-Aluminium-isoamylat, $[Al(i-OC_5H_{11})_4]Li$.

Durch Neutralisation von Aluminium-isoamylat mit Lithium-isoamylat. Amorpher Niederschlag, der nur geringe Krystallisationsneigung besitzt; leicht löslich in Benzol, Petroläther und Chlorbenzol.

$C_{20}H_{44}O_4AlLi$	Ber.	Li 1,82	Al 7,06
	Gef.	„ 1,91	„ 6,69.

Digitized by Google

Kalium-Aluminium-cyclohexanolat, $[Al(OC_6H_{11})_4]K$.

Durch Zusammengeben äquivalenter Mengen der beiden Alkoholate in Xylollösung, voluminöser Niederschlag, der aus Bromnaphtalin in kleinen Nadeln krystallisiert.

$C_{24}H_{44}O_4AlK$	Ber.	K 8,46		Al 5,83	
	Gef.	„ 8,38		„ 5,70.	

Kalium-Aluminium-benzylat, $[Al(OCH_2.C_6H_5)_4]K$.

Durch Zusammengeben äquivalenter Mengen der Alkoholate in Benzylalkohol. Krystallisiert daraus beim Erkalten in langen verfilzten Nadeln, die sich aus Äther und Benzol umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 128—129°.

$C_{28}H_{28}O_4AlK$	Ber.	K 7,91	Al 5,46	C 67,98	H 5,71
	Gef.	„ 7,45	„ 5,71	„ 67,70	„ 6,12.

Natrium-Aluminium-benzylat, $[Al(OCH_2.C_6H_5)_4]Na$.

Darstellung wie das K-Salz. Krystallisiert aus Benzylalkohol in langen Nadeln. Schmelzp. 226—228°.

$C_{28}H_{28}O_4AlNa$	Ber.	Na 4,81	Al 5,64
	Gef.	„ 4,50	„ 5,46.

Kupfer-Aluminium-äthylat $[Al(OC_2H_5)_4]_2Cu$.[1])

Zu einer Lösung von 33,5 g Natrium-Aluminiumäthylat, dargestellt durch Neutralisation von Aluminiumäthylat mit Natriumäthylat, in 70 ccm Äthylalkohol wurde eine Lösung von 9,80 g wasserfreien Kupferchlorids in 30 ccm Alkohol eingetropft. Die Umsetzung erfolgt in der Kälte. Mit dem Kochsalz fällt auch der größte Teil des Kupfer-Aluminiumäthylats aus, das sich auch in der Wärme nur schwer in Alkohol löst. Zwecks Auflösung des Salzes werden 200 ccm siedendes Benzol hinzugegeben, in dem sich das Kupfer-Aluminiumäthylat in der Hitze mit dunkelblauer Farbe löst. Von dem ausgefallenen Kochsalz wird nun im Wasserstoffstrom durch eine geheizte Glassinternutsche abfiltriert. Nach dem Erkalten fällt ein Teil des Kupfer-Aluminiumäthylats als gelatinöse Masse aus, die abgesaugt wurde. Der Rest wird durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum bei niedriger Temperatur gewonnen. Es stellt im trockenen Zustande eine hellblaue, pulverige Masse dar.

[1]) Nach Versuchen von Frl. E. Geschke.

Digitized by Google

$C_{16}H_{40}O_8Al_2Cu$	Ber.	Cu 13,30	Al 11,29
	Gef.	„ 13,64	„ 11,41.

Das Kupfer–Aluminiumäthylat ist leicht löslich in heißem Benzol und Xylol, schwer löslich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe.

Nickel–Aluminiumäthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]_2Ni$.

Darstellung wie das Kupfersalz, nur ist in diesem Falle ein Zusatz von Benzol unnötig. Hellgrüne, feinkrystalline Masse, löslich in Alkohol.

$C_{16}H_{40}O_8Al_2Ni$	Ber.	Ni 12,41	Al 11,41
	Gef.	„ 12,45	„ 11,69.

Kobalt–Aluminiumäthylat, $[Al(OC_2H_5)_4]_2CO$.

Darstellung wie das Kupfer- und Nickelsalz. Violettes, mikrokrystallines Pulver, leicht löslich in Alkohol und Benzol mit tiefvioletter Farbe.

$C_{16}H_{40}O_8Al_2Co$	Ber.	Co 12,46	Al 11,40
	Gef.	„ 12,35	„ 11,92.

3. *Alkoxosalze des dreiwertigen Antimons.*

Antimonigsäure-ester. Die Antimonigsäure-ester sind von MacKey[1]) durch Kochen von Antimontrioxyd mit den betreffenden Alkoholen unter Rückfluß dargestellt worden, wobei das Reaktionsgefäß mit einem mit wasserfreiem Kupfersulfat gefüllten Soxhlet-Apparat zur Bindung des entstehenden Wassers verbunden war. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind schlecht. Wir haben die Antimonigsäure-ester in recht befriedigender Ausbeute durch Umsetzung von Antimontrichlorid mit den entsprechenden Natriumalkoholaten in alkoholischer Lösung, event. unter Zusatz von Benzol als Verdünnungsmittel hergestellt und sind dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt wie MacKey, so daß wir bezweifeln müssen, daß man nach der von ihm angegebenen Methode, wenigstens soweit es den Äthyl- und Methylester anbetrifft, zu reinen Produkten gelangen kann.

Antimonigsäure-methylester $Sb(OCH_3)_3$. Zu einer Auflösung von 34,5 g Natrium in 400 ccm absolutem Methylalkohol

[1]) Soc. 95, 604 (1909).

Digitized by Google

läßt man eine Lösung von 114,2 g frisch destillierten Antimontrichlorids in 350 ccm Benzol langsam unter Rühren zutropfen. Nach beendetem Eintropfen wird noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit durch eine Glassinternutsche vom Kochsalz abfiltriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert; Ausbeute mindestens 50 Proc. Der Antimonigsäure-methylester krystallisiert in breiten prismatischen Nadeln, die im zugeschmolzenen und evakuierten Röhrchen bei 123—124° schmelzen. Er sublimiert außerordentlich leicht, so daß eine Destillation im Vakuum nur mit Schwierigkeiten und unter beträchtlichen Verlusten ausgeführt werden kann. Der Ester ist wenig löslich in Äther, Xylol und Chlorbenzol. Das Antimon wurde jodometrisch bestimmt, eine Methoxylbestimmung durch Zersetzen mit Wasser, Abdestillieren und Dichtebestimmung des Destillats ausgeführt.

0,5936 g Subst.: 55,1 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung. — 6,8110 g Subst. gaben 50,008 ccm Destillat von d_4^{15} = 0,98907, entspr. 2,95 g CH_3OH.

$C_3H_9O_3Sb$	Ber.	Sb 56,68	OCH_3 43,3
	Gef.	„ 56,51	„ 42,0.

Der Antimonigsäure-*methylester* kann auch aus den homologen Estern durch Zufügen von absolutem Methylalkohol erhalten werden, wobei sich der *Methylester* unter schwacher Erwärmung krystallinisch abscheidet. Mac Key beschreibt den Antimonigsäure-methylester als leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 65°.

Antimonigsäure-äthylester, $Sb(OC_2H_5)_3$. Darstellung analog wie der Methylester, nur erübrigt sich ein Zusatz von Benzol; Ausbeute 73 Proc. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom $Siedep._{18}$ 103°.

$C_6H_{15}O_3Sb$ Ber. Sb 47,40 Gef. Sb 47,58.

Nach Mac Key liegt der Siedepunkt des Antimonigsäure-äthylesters bei 115—120° unter gewöhnlichem Druck.

Antimonigsäure-isopropylester, $Sb(i-OC_3H_7)_3$. Darstellung wie vorstehend. Ausbeute 52 Proc. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom $Siedep._{21}$ 103,5°.

$C_9H_{21}O_3Sb$ Ber. Sb 40,73 Gef. Sb 41,14.

Antimonigsäure-n-butylester, $Sb(OC_4H_9)_3$. Dargestellt durch Umesterung des Methylesters. Farblose Flüssigkeit vom $Siedep._{16}$ 150—151°.

$C_{12}H_{27}O_3Sb$ Ber. Sb 35,7 Gef. Sb 35,3.

Digitized by Google

Bei Zusatz von Methylalkohol geht der Butylester wieder in den Methylester über.

Verhalten der Antimonigsäure-ester gegenüber Natriumalkoholat-lösungen.

Die folgenden Titrationsergebnisse zeigen, daß die Alkoxosalze des dreiwertigen Antimons durch Alkohol weitgehend alkoholytisch gespalten werden. Nur bei möglichstem Ausschluß von Alkohol wird für 1 Molekül Antimonigsäure-ester 1 Äquivalent Natriumalkoholat bis zur Neutralisation verbraucht.

Ester	Lösungsmittel	g Substanz	ccm Natrium-methylat	Ber. ccm für 1 Äquiv.
Methylester	Xylol	0,2491	1,10 ($^n/_1$)	1,16
„	Methylalkohol (20 ccm)	0,4194	0,50 ($^n/_1$)	1,95
Äthylester	Xylol	3,9584	7,63 ($^2/_n$)	7,70
Isopropylester	Benzol	3,0744	5,15 ($^2/_n$)	5,15
„	Isopropylalkohol (10 ccm)	2,9248	5,10 ($^n/_2$)	19,56
„	Isopropylalkohol (30 ccm)	2,2106	1,80 ($^n/_2$)	14,79

Natrium-Antimon-methylat, $[Sb(OCH_3)_4]Na$.

6,1956 g Antimonigsäure-methylester werden in wenig Methylalkohol gelöst, mit 14,4 ccm $^2/_n$-Natriummethylat versetzt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus Benzol + Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne, lange Nadeln; läßt sich aus Methylalkohol, Xylol oder Äther umkrystallisieren. Das Salz entsteht auch, wenn man Antimonigsäure-*Äthyl*ester mit der äquivalenten Menge Natrium*methylat* versetzt.

$C_4H_{12}O_4NaSb$	Ber.	Na 8,55	Sb 45,29
	Gef.	„ 8,87	„ 45,89.

Natrium-Antimon-äthylat, $[Sb(OC_2H_5)_4]Na$.

Darstellung wie beim vorhergehenden Salz. Krystallisiert aus Chlornaphtalin in prismatischen Nadeln, die sich an der Luft infolge

Digitized by Google

von Oxydation leicht braun färben. Leicht löslich in Äthylalkohol, Benzol, Chlorbenzol, wenig löslich in Äther.

$C_8H_{20}O_4NaSb$	Ber. Na 7,08	Sb 37,47
	Gef. „ 6,83	„ 37,23.

4. *Alkoxosalze des dreiwertigen Eisens.*

Ferriäthylat, $Fe(OC_2H_5)_3$.

Das Ferriäthylat ist inzwischen auch von P. A. Thießen[1]) durch Umsetzung von Eisenchlorid mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellt worden. Wir fanden, daß ein Zusatz von Benzol zum Reaktionsgemisch zweckmäßig ist, da sich sonst das in Alkohol schwer lösliche Eisenäthylat größtenteils zusammen mit dem Kochsalz abscheidet. Das Eindampfen des vom Kochsalz getrennten Filtrats muß im Wasserstoffstrom im Vakuum bei Zimmertemperatur erfolgen, da sich das Ferriäthylat in der Wärme leicht unter Abspaltung von Acetaldehyd zersetzt. Die folgenden Versuche zeigen, daß auch das Ferriäthylat die Fähigkeit besitzt, sich mit Alkalialkoholaten zu Alkoxosalzen zu vereinigen.

1,0808 g Subst., in 60 ccm Benzol gelöst, verbrauchten nach Zusatz von reichlich Thymolphtalein 2,85 ccm 2 n-Natriumäthylat.

Ber. für 1 Äquivalent 2,83 ccm.

1,2059 g Subst. verbrauchten 3,40 ccm 2 n-Natriumäthylat.

Ber. für 1 Äquivalent 3,16 ccm.

Der Umschlag nach Blau ist trotz der braunen Färbung der Lösung deutlich erkennbar. Das entstandene Natrium-Ferriäthylat $[Fe(OC_2H_5)_4]Na$ konnte infolge mangelhafter Krystallisationsfähigkeit in reinem Zustande nicht isoliert werden; ebensowenig gelang die Darstellung eines K-, Li- und Tl-Salzes.

D. Alkoxosalze mit vierwertigem Zentralatom.

1. *Alkoxosalze des vierwertigen Zinns.*

Stanni-äthylat, $Sn(OC_2H_5)_2$.[2])

Das Stanni-äthylat wurde durch Umsetzen von äquivalenten Mengen Zinntetrachlorid und Natriumäthylat dargestellt. Zu 300 ccm einer absoluten alkoholischen Natrium-

[1]) Z. a. Ch. 180, 65 (1929).

[2]) Vgl. O. Fischer, M. 5, 426 (1884).

Digitized by Google

äthylatlösung, die 21,96 g Natrium enthielt, wurde eine Auflösung von 62,16 g Zinntetrachlorid in 111 ccm Benzol innerhalb $1^1/_4$ Stunden unter häufigem Umschütteln oder Rühren zugetropft. Der Gehalt der Lösungen wurde titrimetrisch ermittelt. Die Umsetzung verläuft sehr heftig, so daß anfangs mit Wasser gekühlt werden muß. Nach Schluß des Eintropfens wurde 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Eine filtrierte Probe reagierte nach Zugabe von Wasser neutral gegen Methylorange, ein Zeichen dafür, daß die Umsetzung vollständig war. Das Kochsalz wird nach dem Erkalten und Absitzenlassen im Wasserstoffstrom abfiltriert und der Alkohol nebst Benzol im Vakuum verdampft. Das *Stanni-äthylat* bleibt als glasig-amorphe Masse zurück. Dieselbe ist leicht löslich in absolutem Äthylalkohol, Xylol, Chlorbenzol, löslich in Cymol und Benzol, fällt aus Chlornaphtalin gelatinös aus und ist unlöslich in Petroläther.

Zur Analyse wurde die Substanz mit verdünnter Salpetersäure abgeraucht und verglüht.

2,5500 g Subst.: 1,3290 g SnO_2.

$C_8H_{20}O_4Sn$ Ber. Sn 39,72 Gef. Sn 41,05.

Bei einem Versuch, das Stanni-äthylat unter 4 mm Druck aus einem Metallbad von 275—300° zu destillieren, trat Zersetzung ein. Das Destillat riecht nach Crotonaldehyd und rötet fuchsinschweflige Säure.

Es hat sich herausgestellt, daß es nicht immer ganz leicht ist, das Stanni-äthylat frei von dem unten beschriebenen übersauren Natrium–Stanni-äthylat zu erhalten. Infolgedessen ist es sicherer, zunächst das ausgezeichnet krystallisierende und daher leicht zu erhaltende übersaure Natrium–Stanni-äthylat darzustellen, dieses in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Salzsäure umzusetzen und die alkoholische Lösung, nach dem Abfiltrieren des Kochsalzes, zu verdampfen.

Verhalten des Stanni-äthylats gegenüber Natriumäthylatlösungen.

Das Stanni-äthylat verbraucht in *alkoholischer* Lösung bei der Neutralisation mit Natriumäthylatlösung $^1/_2$ Atom Natrium unter Bildung des *übersauren Natrium–Stanni-äthylats.*

Digitized by Google

1,5425 g Subst. verbrauchten 1,58 ccm 2 n-Natrium-äthylat.
Ber. für $^1/_2$ Atom Natrium 1,29 ccm.

In *Benzol-* oder *Xylol*-Lösung wird unter den gleichen Bedingungen 1 Atom Natrium verbraucht unter Bildung des *sauren Natrium–Stanni-äthylats.*

2,1346 g Subst. verbrauchten in 20 ccm Xylol 3,27 ccm 2 n-Natrium-methylat.
Ber. für 1 Atom Natrium 3,49 ccm.

Übersaures Natrium–Stanni-äthylat,
$[Sn(OC_2H_5)_6]H_2$, $[Sn(OC_2H_5)_6]HNa$.

Das übersaure Natrium–Stanni-äthylat wurde durch Umsetzung von 1 Mol Zinntetrachlorid mit 4,5 Molen Natriumäthylat dargestellt. Eine Lösung von 50,9 g Zinntetrachlorid in 150 ccm Benzol tropfte innerhalb von $1^1/_2$ Stunden in eine Lösung von etwa 20 g Natrium (ber. 20,22 g für 4,5 Atome) in 250 ccm absolutem Äthylalkohol. Unter Wasserkühlung und öfterem Umschütteln verläuft die Reaktion sehr ruhig. Nun wurde noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abnutschen des ausgeschiedenen Kochsalzes wurde die klare Lösung im Vakuum eingeengt, bis Krystallisation eintrat. Nach längerem Stehen in Eis scheiden sich mehrere Millimeter lange prismatische Säulen aus, die abgenutscht, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und A-Kohle getrocknet werden. Das Salz ist löslich in Xylol, Benzol und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Salzes reagiert neutral gegenüber Phenolphtalein.

$C_{24}H_{63}O_{12}NaSn_2$	Ber.	Na 2,86	Sn 29,53
	Gef.	„ 2,61	„ 29,90.

Das *übersaure Natrium–Stanni-äthylat* löst sich im Gegensatz zum Stanni-äthylat klar in Wasser, wobei jedenfalls eine durch Alkali peptisierte kolloidale Zinnsäurelösung entsteht.

Saures Natrium–Stanni-äthylat, $[Sn(OC_2H_5)_6]HNa$.

Entsteht durch Versetzen einer Xylollösung von Stanniäthylat mit der äquimolekularen Menge einer konz. Natrium-

Digitized by Google

äthylatlösung und Abdestillieren des Alkohols. Kubische Krystalle, leicht löslich in Alkohol, krystallisiert aus Benzol, Xylol und Chlornaphtalin. Die alkoholische Lösung des Salzes reagiert alkalisch gegen Thymolphtalein.

$C_{12}H_{31}O_6NaSn$	Ber.	Na 5,57	Sn 28,74
	Gef.	„ 5,00	„ 29,59.

Neutrales Kalium–Stanni-äthylat, $[Sn(OC_2H_5)_6]K_2$.

Man löst Stanni-äthylat in einer 2 Molekülen entsprechenden Menge Kaliumäthylatlösung, fügt Xylol hinzu und destilliert den Alkohol im Vakuum ab. Es fällt ein mikrokrystallines Pulver aus, das mit Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd + A-Kohle getrocknet wird.

$C_{12}H_{30}O_6K_2Sn$	Ber.	K 16,74	Sn 25,41
	Gef.	„ 16,51	„ 25,51.

Das *übersaure Ca-, Zn- und Al-Stanni-äthylat* wurde durch Umsetzung des übersauren Natrium–Stanni-äthylats mit den entsprechenden wasserfreien Metallchloriden in alkoholischer Lösung gewonnen.

2. *Alkoxosalze des vierwertigen Titans.*

Die folgenden Versuche wurden mit dem besonders leicht zugänglichen *Titan-n-butylat* $Ti(OC_4H_9)_4$, Siedep.$_{6,7}$ 177° ausgeführt.[1]) Das Titanbutylat verbraucht sowohl in *alkoholischer* wie in *Xylol*-Lösung bei der Neutralisation mit Natrium-alkoholatlösungen $^1/_2$ Atom Natrium.

4,2432 g Subst. in 10 ccm Xylol verbrauchten 3,05 ccm 2 n-Natriummethylat. Ber. für $^1/_2$ Atom Natrium 3,12 ccm.

5,6348 g Subst. in 10 ccm n-Butylalkohol verbrauchten 4,10 ccm 2 n-Natriummethylat. Ber. für $^1/_2$ Atom Natrium 4,14 ccm.

Auf Zusatz von 10 ccm Butylalkohol vertieft sich infolge von Alkoholyse die Blaufärbung des Thymolphtaleins.

Übersaures Kalium–Titan-butylat,
$[Ti(OC_4H_9)_6]H_2$, $[Ti(OC_4H_9)_6]HK$.

Titan-butylat wird mit der für $^1/_2$ Atom Kalium berechneten Menge Kalium-butylatlösung versetzt und der Butylalkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird

[1]) Bischoff u. Adkins, Am. Soc. 46, 256 (1924).

Digitized by Google

in einer Mischung von 1 Teil Chlornaphtalin und 2 Teilen Äther gelöst, der Äther im Vakuum entfernt und der sich abscheidende, schneeweiße Niederschlag abgesogen. Das Salz enthält 1 Molekül Krystall-Chlornaphtalin, das im Vakuum bei 120° entweicht.

$C_{48}H_{111}O_{12}KTi_2$	Ber. K 3,85	Ti 9,44
	Gef. „ 4,00	„ 9,37.

3. *Alkoxosalze des Zirkons.*

Die Darstellung des reinen Zirkonäthylats durch Umsetzung von Zirkontetrachlorid mit 4 Molekülen Natriumäthylat bereitet Schwierigkeiten. Wie bei der Darstellung des Stanni-äthylats hat es sich auch hier als zweckmäßig erwiesen, zunächst das gut krystallisierende saure Natrium–Zirkon-äthylat zu isolieren und dieses in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Salzsäure umzusetzen.

Saures Natrium–Zirkon-äthylat, $[Zr(OC_2H_5)_6]HNa$.

Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$ZrCl_4 + 5\,NaOC_2H_5 + C_2H_5OH = [Zr(OC_2H_5)_6]HNa + 4\,NaCl.$$

Da das saure Natrium–Zirkon-äthylat in Alkohol ziemlich schwer löslich ist (2,55 g in 100 ccm Alkohol bei 20°), scheidet sich, wenn man direkt auf das Natriumsalz hinarbeitet, die Hauptmenge desselben mit dem Kochsalz zusammen ab. Man setzt daher zweckmäßig das Zirkontetrachlorid zunächst mit etwas mehr als 4 Molekülen Natriumäthylat um, filtriert vom abgeschiedenen Kochsalz ab und gibt dann erst den Rest des Natrium-äthylats hinzu.

180 ccm einer alkoholischen Lösung von Zirkontetrachlorid[1]), enthaltend 52,54 g Zirkontetrachlorid (1 Molekül), werden unter Umrühren und Wasserkühlung tropfenweise mit einer Auflösung von 22,8 g Natrium (4,4 Atome) in 400 ccm Alkohol versetzt. Nach beendetem Eintropfen wird vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von etwas Thymolphtalein mit einer Auflösung von 5 g

[1]) Dargestellt nach Bourion, C. r. 145, 62 (1907).

Digitized by Google

Natrium in 100 ccm Alkohol bis zum Umschlag versetzt. Über Nacht scheidet sich das saure Natrium–Zirkon-äthylat in Form einer aus weißen Nadeln bestehenden Krystallkruste ab (42 g). Aus der Mutterlauge werden durch Eindampfen noch 20,7 g des Salzes gewonnen. Ausbeute 72,2 Proc. Das *saure Natrium–Zirkon-äthylat* krystallisiert aus Xylol in schönen prismatischen Krystallen. Die alkoholische Lösung des Salzes reagiert neutral gegen Thymolphtalein.

$C_{12}H_{31}O_6NaZr$ Ber. Na 5,97 Zr 23,66
Gef. „ 5,89 „ 23,72.

Zirkon-äthylat, $Zr(OC_2H_5)_4$. 62,7 g saures Natrium–Zirkon-äthylat wurden mit der berechneten Menge (162,7 ccm) $^n/_1$-absoluter alkoholischer Salzsäure versetzt, $^1/_2$ Stunde gekocht, vom Kochsalz abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol im Wasserstoffstrom im Vakuum abdestilliert. Das *Zirkon-äthylat* hinterbleibt als schwach gelbliche amorphe schaumige Masse, die keine Krystallisationsneigung besitzt. Ausbeute 40,2 g (65,7 Proc. bezogen auf das angewandte $ZrCl_4$). Das Zirkon-äthylat ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

$C_8H_{20}O_4Zr$ Ber. Zr 33,61 Gef. Zr 33,70.

Das Zirkon-äthylat verbraucht bei der Neutralisation mit Natriumalkoholatlösungen sowohl in Benzol wie in alkoholischer Lösung genau 1 Atom Natrium.

0,7896 g Subst. verbrauchten in Benzollösung 3,35 ccm 2 n-Natriummethylat. Ber. für 1 Atom Natrium 3,30 ccm.

1,4556 g Subst. verbrauchten in Äthylalkohol 2,60 ccm 2 n-Natriummethylat. Ber. für 1 Atom Natrium 2,68 ccm.

In ähnlicher Weise wurden das *Zirkon-methylat*, $Zr(OCH_3)_4$ und das *saure Natrium–Zirkon-methylat*, $[(Zr(OCH_3)_6]HNa$ dargestellt. Das *Zirkon-methylat* gleicht äußerlich dem Zirkon-äthylat.

$C_4H_{12}O_4Zr$ Ber. Zr 42,37 Gef. Zr 41,98.

1,3776 g Zirkon-methylat verbrauchten in Benzollösung 3,28 ccm 2 n-Natrium-methylat. Ber. für 1 Atom Natrium 3,19 ccm.

Hierbei scheidet sich das *saure Natrium–Zirkon-methylat* als fein krystalliner Niederschlag ab. Derselbe ist schwer löslich in Methylalkohol.

$C_6H_{19}O_6NaZr$ Ber. Na 7,63 Zr 30,27
Gef. „ 7,52 „ 30,37.

Digitized by Google

4. *Alkoxosalze des vierwertigen Tellurs.*

Tellur-4-methylat, Ortho-tellurigsäure-methylester, $Te(OCH_3)_4$.[1])

In eine Lösung von 38,2 g Natrium in 500 ccm absoluten Methylalkohol läßt man unter Rühren und Wasserkühlung eine Lösung von 112 g Tellurtetrachlorid in 100 ccm Methylalkohol eintropfen. Hierauf wird 1 Stunde zum Sieden erhitzt, vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat, nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum aus einem Eierkolben destilliert. Siedep.$_{17}$ 123—124°. Das *Tellurmethylat* erstarrt leicht zu derben Krystallnadeln von großer Sublimationsneigung.

$C_4H_{12}O_4Te$ Ber. Te 50,7 Gef. Te 50,4.

Das Tellur-4-methylat wird von Wasser augenblicklich zersetzt unter Bildung von telluriger Säure im Gegensatz zum *Ortho-tellursäure-methylester* $Te(OCH_3)_6$[2]), der weder durch Wasser noch durch Natronlauge auch in der Siedehitze angegriffen wird. Auf diesen bemerkenswerten Unterschied soll bei einer späteren Gelegenheit näher eingegangen werden.

Das Tellur-4-methylat verbraucht bei der Neutralisation mit Natrium-methylat 1 Atom Natrium unter Bildung des sauren Natrium–Tellur-methylats.

5,0430 g Subst. verbrauchten in Benzollösung 10,0 ccm 2n-Natriummethylat. Ber. für 1 Atom Natrium 10,02 ccm.

Im Verlaufe der Titration krystallisiert das *saure Natrium–Tellur-4-methylat*, $[Te(OCH_3)_6]HNa$ in feinen Nadeln aus.

$C_6H_{19}O_6NaTe$	Ber.	Na 6,81	Te 37,76
	Gef.	„ 7,53	„ 41,70.

Tellur-4-äthylat, Ortho-tellurigsäure-äthylester, $Te(OC_2H_5)_4$.

Die Darstellung erfolgt ähnlich wie beim Tellur-methylat angegeben. Ausbeute 77 Proc. Das Tellur-4-äthylat bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep.$_{5,5}$ 107—107,5°, die beim Abkühlen zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt Erstarrungsp. 20°. Das Tellur-4-äthylat zersetzt sich auch im zugeschmolzenen Röhrchen und im Dunkeln schon nach wenigen Tagen unter Abscheidung von metallischem Tellur. Infolge dieser teilweisen Zersetzung riecht das Tellur-4-äthylat nach Paraldehyd bzw. Acetal.

[1]) Nach Versuchen von Dr. K. Bodendorf.

[2]) G. Pellini, G. 46, 2, 247 (1916).

Digitized by Google

Saures Natrium-Tellur-4-äthylat, $[Te(OC_2H_5)_6]HNa$.

Das Salz scheidet sich bei der Titration des Tellur-äthylats in alkoholischer Lösung in tafelförmigen Krystallen ab; leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{12}H_{31}O_6NaTe$	Ber.	Na 5,45	Te 30,23
	Gef.	„ 5,00	„ 30,08.

5. *Alkoxosalze des vierwertigen Selens.*

Das Selentetrachlorid setzt sich mit Natriumalkoholaten nach 2 Richtungen hin um, unter Bildung von *Selen-4-alkoholaten* und *Selenigsäureestern*:

I. $SeCl_4 + 4\,NaOR = Se(OR)_4 + 4\,NaCl$.

II. $SeCl_4 + 3\,NaOR = OSe(OR)_2 + 3\,NaCl + RCl$.

Die Selen-4-alkoholate reagieren weiter mit einem fünften Molekül Natriumalkoholat unter Bildung der *sauren Natrium–Selen-alkoholate*, $[Se(OR)_6]HNa$. Durch titrimetrische Verfolgung der Reaktion stellten wir fest, daß beide Reaktionen in etwa gleichem Umfange nebeneinander verlaufen. Man erhält demgemäß bei der Einwirkung von 4 Molekülen Natriumäthylat auf 1 Molekül Selentetrachlorid nebeneinander etwa gleiche Mengen Selenigsäureäthylester und saures Natrium–Selen-äthylat.

Saures Natrium–Selen-4-äthylat, $[Se(OC_2H_5)_6]HNa$.

Eine Lösung von 73,35 g Selentetrachlorid (1 Molekül) in 100 ccm absolutem Alkohol läßt man unter Rühren und Wasserkühlung zu einer Lösung von 30,66 g Natrium (4 Atome) in 400 ccm Alkohol zutropfen. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch unter teilweiser Selenabscheidung rötlich. Nun wird vom Kochsalz abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol größtenteils abdestilliert. Hierbei scheidet sich das *saure Natrium–Selen-äthylat* in langen, farblosen Nadeln ab, die sich beim Aufbewahren leicht unter Selenabscheidung rot färben. Es kann durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Toluol umkrystallisiert werden. Die alkoholische Lösung reagiert neutral gegen Thymolphtalein. Das Salz ist klar löslich in Wasser, die wäßrige Lösung reagiert neutral gegen Lackmus.

Digitized by Google

$C_{12}H_{31}O_6NaSe$	Ber.	Se 21,21	Na 6,16
	Gef.	„ 21,97	„ 6,60.

Selen-4-äthylat, Orthoselenigsäure-äthylester, $Se(OC_2H_5)_4$.

7,2 g des obigen Salzes wurden mit der berechneten Menge $^n/_2$-alkoholischer Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt sich ein beträchtlicher Teil des Selenäthylats. Das zurückbleibende Selenäthylat (2,26 g) bildet ein durch ausgeschiedenes Selen rötlich gefärbtes Öl, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

2,2626 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 4,30 ccm 2 n-Natriummethylat. Ber. für 1 Atom Natrium 4,36 ccm.

$C_8H_{20}O_4Se$	Ber.	Se 30,54	Gef. Se 30,51.

E. Alkoxosalze mit fünfwertigen Zentralatomen.

Antimon-5-äthylat, $Sb(OC_2H_5)_5$.

70 g Antimonpentachlorid (1 Molekül) läßt man unter Rühren und guter Kühlung in eine Auflösung von 26 g Natrium (5 Atome) in 500 ccm absolutem Alkohol eintropfen. Hierauf wird unter ständigem Rühren 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Eine so lange Erhitzungsdauer hat sich zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung als notwendig erwiesen, andernfalls bleibt der größte Teil des Antimons als schwer lösliches *Antimon-chlor-äthylat* $[SbCl(OC_2H_5)_5]Na$ bei der nachfolgenden Filtration beim Kochsalz zurück. Man filtriert, wäscht mit 300 ccm Alkohol nach, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und fraktioniert im Vakuum. Das Antimon-5-äthylat geht unter 3,5 mm bei 153° als farblose, ölige Flüssigkeit über, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt; Erstarrungsp. 38°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Antimon-5-äthylat unter Abspaltung von Acetal.

Das Antimon wurde nach dem Zersetzen mit Salzsäure jodometrisch bestimmt. Eine Äthoxylbestimmung wurde durch Zersetzen mit Wasser, Destillation und spezifischer Gewichtsbestimmung des Destillats ausgeführt.

0,2037 g Subst.: 11,47 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$. — 2,1904 g Subst. gaben 50,008 ccm Destillat, d_4^{15} 0,9935 = 1,7857 g C_2H_5OH.

$C_{10}H_{25}O_5Sb$	Ber.	Sb 35,09	C_2H_5O 64,91
	Gef.	„ 34,28	„ 68,97.

Digitized by Google

Das Antimon-5-äthylat reagiert in alkoholischer Lösung sauer gegen Thymolphtalein. Bei der Neutralisation dieser Lösung mit Natriumalkoholatlösungen beobachtet man die eigenartige, bisher unerklärte Erscheinung, daß *in der Kälte* das Natriumalkoholat nicht sofort verbraucht wird, sondern die auftretende blaue Farbe immer wieder verschwindet und erst nach etwa 2 Stunden der Endpunkt erreicht wird. Auch in Benzollösung ist die Erscheinung die gleiche. Nur *in der Hitze* läßt sich das Antimon-5-äthylat scharf bis zum Endpunkt titrieren. Bis zur Erreichung des Endpunktes wird in allen Fällen ein Aquivalent Alkali verbraucht.

2,0033 g Subst. in 10 ccm C_2H_5OH verbrauchten 5,78 ccm n-Natriumäthylat. Ber. für 1 Äquivalent 5,77 ccm.

Natrium–Antimon-5-äthylat, $[Sb(OC_2H_5)_6]Na$.

Das Salz entsteht bei der Neutralisation einer alkoholischen Lösung von Antimon-5-äthylat mit Natriumäthylat. Lange farblose Nadeln, krystallisiert aus Alkohol, Dekalin oder Bromnaphtalin.

$C_{12}H_{30}O_6NaSb$	Ber.	Na 5,46	Sb 28,92
	Gef.	„ 5,81	„ 29,02.

Die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose;

von *Burckhardt Helferich* und *Stilfrid Böttger.*[1])

Mit 1 Figur im Text.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingelaufen am 2. Oktober 1929.)

In der Literatur sind gelegentlich Versuche beschrieben, die eine Einwirkung von wäßeriger Flußsäure auf Cellulose zum Gegenstand haben.[2]) Auch ziemlich konzentrierte, 75-proc. Flußsäure ist zu solchen Versuchen verwandt.

[1]) S. auch bes. für die Versuchsbeschreibung, die Dissertation Böttger. Greifswald 1929.

[2]) Z. B. D.R.P. 103 592, Kl. 89; C. r. 150, 783 u. 174, 468; F.P. 405 187; Willstätter, B 46. 2406 (1913).

Digitized by Google

Praktisch wasserfreie Flußsäure ist durch die Arbeiten von Fredenhagen[1]) zu einer leicht zugänglichen und sicher und gefahrlos zu handhabenden Substanz geworden. *Die Beobachtung* von Herrn Fredenhagen, *daß diese Flußsäure in wenigen Sekunden Cellulose zu einer farblosen Lösung auflöst*, ist der Ausgangspunkt dieser Arbeit.

Die Auflösung von lufttrockener oder wasserfreier Cellulose (Baumwolle oder Filtrierpapier) gibt in den ersten Minuten beim Versetzen mit Wasser noch eine Fällung von unlöslichen Bestandteilen. Aber schon nach etwa 5 Minuten (selbst bei 20°), auch bei völligem Ausschluß von Wasser, bleibt die Lösung beim Verdünnen mit Eis oder Wasser klar. *Diese nicht mehr fällbare Lösung von Cellulose in Fluorwasserstoff zeigt nur eine ganz geringe Drehung, die für Stunden konstant bleibt* (s. u. Drhg. 1, S. 169). Man darf daraus schließen, daß wahrscheinlich keine weitere Veränderung während dieser Zeit mit dem in Fluorwasserstoff gelösten Produkt vor sich geht.

Durch Eingießen der Lösung in absoluten Äther unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit läßt sich eine Substanz isolieren, die noch manche Ähnlichkeit mit der ursprünglich gelösten Cellulose zeigt. Sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, fluorfrei und reduziert Fehlingsche Lösung nur wenig (2—3 Proc. vom Reduktionsvermögen der Glucose). Allerdings zeigt sie, wieder aufgelöst in wasserfreiem Fluorwasserstoff, eine Drehung von + 10.9°. Die so erhaltene Substanz ist aber sicher nicht einheitlich. Denn es läßt sich aus ihr durch zweistündiges Kochen mit Wasser etwa 65 Proc. als wasserlösliche Substanz isolieren. Der unlösliche Rückstand reduziert nicht und zeigt, in Fluorwasserstoff, wiederum eine sehr geringe Drehung von + 1,2°, ist also wahrscheinlich ähnlich oder sogar identisch mit der ursprünglich in Lösung befindlichen, ebenfalls sehr wenig drehenden Substanz. Der in heißem Wasser lösliche Anteil reduziert ebenfalls nur

[1]) Karl Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. a. u. allg. Ch. 178, 289 (1929).

Digitized by Google

schwach (4—5 Proc. der Reduktionskraft von Glucose). Seine Drehung in Wasser beträgt $[\alpha]_D^{18} = +32{,}1^0$.

Wird die Lösung von Cellulose in Fluorwasserstoff von der Hauptmenge des Fluorwasserstoffs durch Abblasen mit einem scharf getrockneten Luft- oder Stickstoffstrom unter Kühlung mit Wasser von höchstens $+10^0$ befreit, so resultiert eine Substanz, die nach ihrer Wiederauflösung in Fluorwasserstoff die geringe Drehung von $+0{,}66^0$ zeigt, dem ursprünglich gelösten Produkt darin also noch gleicht.

Wird aber dies Abblasen bei einer Temperatur von $+30^0$ (oberhalb des Siedepunktes vom Fluorwasserstoff) vorgenommen, so zeigt der Rückstand in Fluorwasserstoff die hohe Drehung von etwa $+100^0$. Die tiefgreifende Veränderung gibt sich weiter darin kund, daß der Rückstand in kaltem Wasser löslich geworden ist. Aus dieser Lösung in Wasser läßt sich, nach Ausfällen des noch vorhandenen Fluorwasserstoffs durch Eindampfen *ein Umwandlungsprodukt der Cellulose in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen.* Es sei in dieser Arbeit Cellan — zunächst Roh-cellan genannt. Dies Roh-cellan reduziert Fehlingsche Lösung in der Siedehitze schwach, manchmal gar nicht, enthält nur Spuren von Fluor und wird durch die üblichen Gärungs- oder Spaltungsfermente nicht angegriffen.

Die Eigenschaften dieser Substanz ändern sich so gut wie gar nicht, wenn bei ihrer Darstellungsweise die Einwirkungszeit des Fluorwasserstoffs erheblich gesteigert wird bis auf 24 Stunden, auch ein Beweis dafür, daß sich in der Lösung von Cellulose in Fluorwasserstoff, abgesehen von den ersten Minuten, für längere Zeit wahrscheinlich keine Änderung mehr vollzieht.

Geht man dagegen von 100-proc. Fluorwasserstoff zu wasserhaltigem über, oder verdünnt die Lösung in wasserfreiem Fluorwasserstoff mit kleinen Mengen Eis, z. B. zu 95 Proc., so wird das dann isolierte Produkt immer reicher an reduzierenden Bestandteilen, die sich nach verschiedenen Bestimmungsmethoden in der Hauptsache als gärfähiger Zucker (Glucose) erweisen.

Von einer Konzentration von etwa 65 Proc. an ab-

Digitized by Google

wärts ist zum Auflösen der Cellulose außerdem eine längere Einwirkungszeit bei höherer Temperatur (50°, 70°) erforderlich. *Änderungen der Konzentration des Fluorwasserstoffs ergeben demnach wesentlich andere Produkte als das Roh-cellan.*

Wird die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf Cellulose nicht bei Temperaturen unter 20° (Sdp.) vorgenommen, läßt man also nicht flüssigen Fluorwasserstoff auf Cellulose einwirken, sondern arbeitet man mit gasförmigem Fluorwasserstoff bei Temperaturen von 30 bis 50°, so erhält man je nach den Bedingungen wechselnde Substanzen, die in Wasser löslich sind, und die teils dem Cellan, teils den mehr oder weniger stark reduzierenden glucosehaltigen Produkten ähneln. Diese Einwirkung gasförmigen Fluorwasserstoffs hat man sich wohl so vorzustellen, daß trotz der über dem Siedepunkt des Fluorwasserstoffs liegenden Temperatur sich eine gewisse Menge Fluorwasserstoff auf der trockenen Cellulose verdichtet und dann einwirkt.

Damit steht in Übereinstimmung, daß bei 100° Fluorwasserstoff nur noch wenig auf trockene Cellulose einwirkt.

Um das Roh-cellan zu reinigen, wird der naheliegende Weg eingeschlagen, die Substanz zu acetylieren und nach Reinigung dieser Acetylverbindung die Acetylgruppen wieder abzuspalten.

Die Acetylierung gelingt leicht und mit einem milden Mittel, mit einer Mischung von Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (Vers., S. 162).

Das Roh-cellan geht dabei in Lösung und die aus dieser Lösung isolierte Acetylverbindung entspricht nach ihrer Zusammensetzung der Formel $(C_6H_7O_5[CO \cdot CH_3]_3)_x$.

Krystallisationsversuche führten bisher zu keinem Erfolg. Es wurde daher die Einheitlichkeit des Acetyl-cellans wenigstens durch fraktioniertes Fällen seiner heißen Lösung in Chloroform mit Alkohol geprüft (Vers., S. 163). Bei dieser Fällung entsteht ein Niederschlag erst beim Abkühlen, die Möglichkeit, daß in dem Gemisch noch lösliche Teile bei der Fällung mechanisch mitgerissen werden, ist dadurch sehr gering. Die so hergestellten Fraktionen derselben Substanzprobe zeigen eine unter sich gleiche und mit dem

Digitized by Google

Ausgangsmaterial, dem gereinigten Acetyl-cellan übereinstimmende spezifische Drehung in Chloroform. *Es ist also wenigstens auf diese Weise eine Einheitlichkeit des Acetyl-cellans nicht zu widerlegen.*

Versuche, aus dem Acetyl-cellan durch Acetolyse Octacetyl-cellobiose zu gewinnen, verliefen negativ.

Die Rückverseifung des Acetyl-cellans führt zum Cellan, das in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem Roh-cellan übereinstimmt. Das Cellan ist ein amorphes, nur sehr wenig hygroskopisches, weißes, in Wasser lösliches Pulver; es reduziert Fehlingsche Lösung im Gegensatz zum Roh-cellan nicht und ist frei von Fluor. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$. Charakteristisch für die Substanz ist, daß sie sich in kaltem Pyridin schwer löst, daß auch beim kurzen Erhitzen mit Pyridin höchstens ein Teil in Lösung geht, das übrige sich klebrig zusammenballt, dann aber beim Abkühlen eine klare Lösung entsteht, die jedesmal beim Erwärmen sich trübt, beim Abkühlen wieder klar wird.

Versuche, aus dem Cellan Octacetyl-cellobiose herzustellen auf die gleiche oder auf ähnliche Weise wie dies bei der Cellulose möglich ist, führten nicht zum Ziel.

Ebensowenig gelang durch trockene Destillation des Cellans eine Isolierung von Lävo-glucosan.

Dagegen läßt sich Cellan ebenso wie Roh-cellan durch saure Hydrolyse, event. bei höherer Temperatur, je nach den Bedingungen mehr oder weniger glatt in Glucose überführen. Um über die Frage Aufschluß zu bekommen, ob nur Glucose als Baustein des Cellans anzusehen ist, wurde der von Irvine an der Cellulose ausgearbeitete Versuch zur möglichst quantitativen Darstellung von Metylglucosid am Cellan durchgeführt und das Ergebnis mit dem Irvinschen Versuch an Cellulose und mit einem an Cellulose durchgeführten Parallelversuch verglichen (Vers., S. 164).

Das Ergebnis spricht dafür, daß Cellan ebenso wie Cellulose nur aus Glucose-Bausteinen aufgebaut ist.

Als Grundlage für die weitere Diskussion der Einwirkung von 100-proc. Fluorwasserstoff auf Cellulose sind eine

Digitized by Google

Reihe von Versuchen angestellt, die über die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf einfache Zucker- oder Zuckerderivate Aufschluß geben.

Glucose, genau in der gleichen Weise wie Cellulose bei der Cellan-Darstellung behandelt, ergibt ein nur noch schwach reduzierendes Produkt, ein „Roh-Poly-glucosan", das sich, ebenso wie das Roh-Cellan, über eine Acetylverbindung zu dem „reinen Poly-glucosan" reinigen läßt (Vers., S. 165). Merkwürdigerweise stimmen Cellan und Acetylcellan mit diesem Poly-glucosan und seiner Acetylverbindung in Zusammensetzung (Verbrennung) in spezifischer Drehung, in Löslichkeiten und in sonstigen Eigenschaften weitgehend überein.

Auch Cellobiose liefert mit Fluorwasserstoff ein „Reversionsprodukt", das in seinem ganzen Verhalten dem Cellan gleicht.

Ebenso liefert Lävoglucosan eine dem „Poly-glucosan" ähnliche Substanz, die sich ebenfalls in ein Acetylderivat überführen läßt.

Dagegen liefern α-Methyl-glucosid und β-Methyl-glucosid Substanzen, die Fehlingsche Lösung stark reduzieren — etwa 40 Proc. von der Reduktionskraft der Glucose —, die stark fluorhaltig sind und die auch nach ihrem sonstigen Verhalten, wenigstens zum Teil, sich als ein Gemisch von α- und β-Glucosylfluorid ansprechen lassen. Ebenso liefert Rohrzucker ein stark fluorhaltiges reduzierendes Substanzgemisch.

In keinem dieser Fälle ließ sich bisher ein krystallines Produkt herausarbeiten.

Tetracetyl-β-methyl-glucosid gibt bei ganz kurzer Einwirkung von flüssigem Fluorwasserstoff und geeigneter Aufarbeitung ein Gemenge von Substanzen, aus dem sich nur ein ganz kleiner Teil des Ausgangsmaterials wiedergewinnen läßt.

Käufliches, acetonlösliches Cellulose-acetat ist durch Lösen in flüssigem Fluorwasserstoff nach der Wiederisolierung in der Weise verändert, daß nunmehr ein in einigen Lösungsmitteln, speziell in Aceton schwerer löslicher, bzw. unlöslicher Körper vorliegt.

Digitized by Google

Von den besonders interessierenden Substanzen, deren Darstellung in den bisherigen Abschnitten geschildert wurde, sind nach verschiedenen Methoden Molekulargewichtsbestimmungen gemacht worden, teils nach der Methode von Barger und Rast in Campher, teils durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, je nach der Löslichkeit in Wasser oder Bromoform (Vers., S. 166—167).

Die Möglichkeit, das Molekulargewicht acetylierter Zucker nach Barger und Rast zu bestimmen, ist schon vor einiger Zeit an bekanntem Material kontrolliert worden.

Trotzdem möchten wir aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Einmal ist zur Genüge bekannt, zu wieviel Widersprüchen diese Bestimmungen gerade auf dem Gebiet der Kohlehydrate geführt haben. Außerdem handelt es sich in unseren Fällen um amorphes Material, dessen Einheitlichkeit zwar möglich, aber doch nicht sicher erwiesen ist. Die im folgenden mitgeteilten Zahlen sollen also nur mit größter Vorsicht bewertet werden, zumal die beobachteten Depressionen zum Teil sehr gering und daher unsicher sind.

Die „Molekulargewichte" der Acetylverbindungen des „Cellans" schwanken nur wenig zwischen 4000 und 4300. Das entspricht etwa der Formel $(C_6H_7O_5[CO \cdot CH]_3)_{14}$. Ebenso gibt das gereinigte freie Cellan Werte von 2000—2300, entsprechend einer Formel $(C_6H_{10}O_5)_{14}$.

Stärkere Schwankungen ergab die Untersuchung der Produkte aus Glucose, Lävoglucosan und Cellobiose. Meist ergab sich für die Acetylverbindungen wie für die gereinigten, nicht acetylierten Substanzen etwa die Hälfte des Molekulargewichtes vom Cellan und seinem Acetylprodukt. Aber bei anderen Präparaten wurden auch höhere Molekulargewichte bis zu den gleichen Werten wie beim Cellan gefunden.

Eine Neigung der Substanzen zur „Polymerisation" oder „Depolymerisation" konnte nicht beobachtet werden.

Einen sehr wichtigen Aufschluß über die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose ergibt die, an einigen Stellen schon erwähnte *Drehung* der Cellulose und anderer Kohlehydrate in flüssigem *Fluorwasserstoff*. Die Bestimmungen sind recht schwierig. Zwar läßt sich als Material für das Polarisationsrohr sehr gut reines Silber verwenden. Aber als Verschlußplättchen kommt nur Flußspat in Frage,

Digitized by Google

und auch dieser wird bei dem zum Teil stundenlangen Beobachten ziemlich rasch angeätzt, undurchsichtig und brüchig, so daß diese recht teuren Plättchen nur eine sehr kurze Lebensdauer haben. Weitere Schwierigkeiten sind durch die Hygroskopizität, die Flüchtigkeit und den niedrigen Siedepunkt des flüssigen Fluorwasserstoffs bedingt. Daraus ergibt sich eine über das gewöhnliche Maß hinausgehende Fehlergrenze für die Bestimmungen, die bis zu mehreren Prozenten anzusetzen ist. Trotzdem geben die beobachteten Zahlen sehr bemerkenswerte Aufschlüsse.

Die spezifischen Drehungen der Versuche seien in Folgendem zusammengestellt:

1.	Cellulose	+ 0,8
2.	Cellulose in HF gelöst, bei etwa + 10° abgeblasen und wieder in HF gelöst	+ 0,66
3.	Dasselbe, aber bei + 30° abgeblasen	+ 100
4.	Subst. aus der Lösung von Cellulose in HF mit Äther gefällt	+ 10,9
5.	Rückstand der Subst. nach Versuch 4, nach dem Auskochen mit Wasser	+ 1,22
6.	Cellan	+ 98,4
7.	Stärke	+ 147,2
8.	α-Glucose	+ 111,4
9.	β-Glucose	+ 113,6
10.	α-Methylglucosid	+ 101,1
11.	β-Methylglucosid	+ 100,9
12.	Glucosyl-fluorid	+ 99,2 + 100,5
13.	Lävoglucosan	+ 105,0
14.	Rohrzucker nach 6 Min. + 26,4, nach 30 Min. + 21,7, dann sehr bald undurchsichtig dunkelfarbig.	

Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst folgendes: α- und β-Glucose, α- und β-Methylglucosid zeigen paarweise die gleiche, stark positive Drehung. Es ist dies wohl zu erklären mit einer offenbar in sehr kurzer Zeit verlaufenden Umlagerung am Kohlenstoffatom 1 zur α-Konfiguration. Es steht dies in Parallele mit der jüngst entdeckten Umlagerung von Derivaten der β-Glucose in die der α-Glucose unter dem Einfluß von Phosphorpentabromid, von Zinntetrachlorid oder Titan-tetrachlorid[1]), d. h. von Substanzen,

[1]) B. Helferich, A. Schneidmüller B. 60, 2002 (1927); E. Pascu, B. 61, 1508 (1928).

Digitized by Google

die zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung sehr geneigt sind. Mit einer solchen Umlagerung $\beta \rightarrow \alpha$ ist demnach bei der Einwirkung von 100-proc. Fluorwasserstoff auf β-Derivate der Glucose, d. h. also auch bei Cellulose zu rechnen. Außerdem besteht die Wahrscheinlichkeit, daß diese Umlagerung auch beim Fluorwasserstoff über Komplexverbindungen verläuft.

Über die Möglichkeit der präparativen Auswertung dieser Umlagerung bei Glucosederivaten zur Isolierung von α-Produkten müssen erst weitere Versuche Aufschluß geben.

Abgesehen von der erwähnten Umlagerung bleibt bei den meisten Substanzen die Drehung für Stunden konstant. Eine Ausnahme macht nur der Rohrzucker, bei dem die Drehungsänderung mit einer tiefergreifenden Zersetzung der empfindlichen Fructose zusammenhängen wird.

Für die Frage nach der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cellulose und für die Beurteilung der Beziehung des Cellans zur Cellulose sind die ersten Zahlen der oben angeführten Tabelle besonders wichtig. Cellulose, gelöst in wasserfreiem Fluorwasserstoff, hat nur eine sehr geringe Drehung und behält diese Drehung für Stunden bei. Es spricht dies dafür, daß die nach den ersten Minuten in Lösung befindliche Substanz der Cellulose in wesentlichen Punkten ihres Aufbaus noch nahesteht, zumal die Cellulose auch in anderen Lösungen schwach oder gar nicht dreht.

Durch Eindampfen der Lösung von Cellulose in Fluorwasserstoff bei niedriger Temperatur wird die Drehung des Rückstandes nicht wesentlich geändert, Eindampfen bei $+ 30^{\circ}$ liefert dagegen ein Produkt, das dem Cellan in der Drehung schon völlig gleicht. Da die Drehung nach oben geht, kann diese Umwandlung u. a. durch die erwähnte β-α-Umlagerung bedingt sein. Vielleicht sind für sie neben der Temperatur die kleinen Spuren Wasser verantwortlich, die sich beim Abblasen des Fluorwasserstoffs in dem Rückstand anreichern. Ebenso kann man die schon deutlich positive Drehung des mit Äther gefällten Produktes mit einem durch die angewandten Versuchsbedingungen nicht

Digitized by Google

ganz ausgeschlossenen Feuchtigkeitsgehalt und damit verbundenen Übergang zum Cellan erklären.

Anders wie bei Cellulose ist die spezifische Drehung der Stärke in Fluorwasserstoff hoch. Daraus geht hervor, daß in beiden Fällen, bei der Cellulose und bei der Stärke, noch Beziehungen zur Konstitution des Polysaccharids bei der in Lösung befindlichen Substanz vorliegen müssen.

Das Cellan ist sicher gegenüber der Cellulose erheblich verändert. Da seine Drehung derjenigen der „Poly-glucose" und des „Poly-Lävoglucosans" gleicht, liegt es nahe, es als „Reversionsprodukt" der durch vollständige Zerschlagung des Cellulose-Moleküls entstandenen Glucose oder eines Glucose-anhydrids zu erklären. Damit stimmt allerdings nicht überein das z. T. verschiedene Verhalten dieser Substanzen bei den Molekulargewichtsbestimmungen.

Die folgenden Zahlen geben noch einige spezifische Drehungen von Acetylderivaten der Glucose in Fluorwasserstoff:

α-Pentacetyl-glucose nach	5 Min.	30 Min.	20 Std.	24 Std.	
	+117,5°	+92,2°	−28,7°	−28,7°	
β-Pentacetyl-glucose nach	5 Min.	etwa 25 Min.	12 Std.	24 Std.	48 Std.
	+106,8°	+89,4°	−33,5°	−56,5°	−70,2°
Tetracetyl-α-methyl-glucosid nach	8 Min.	4 Std.	6 Std.		
	+100,8°	−28,4°	−29,5°		
Tetracetyl-β-methyl-glucosid nach	etwa 8 Min.	6 Std.	21 Std.		
	+130°	−17,6°	−29,4°		
Tetracetyl-fluor-glucose nach	6 Min.	30 Min.	9 Std.	10 Std.	
	+124,8°	+91,8°	−31,6°	−31,6°	

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß im Gegensatz zu den freien Zuckern die Acetylverbindungen einer weitergehenden Veränderung in Fluorwasserstoff unterliegen. Durch diese Veränderung, die sich stark in einem Drehungsabfall ausdrückt, wird die auch an den Acetylderivaten erkennbare Tatsache verwischt, daß in den ersten Sekunden bzw. Minuten eine Umlagerung zu stark positiv drehenden α-Derivaten bei den untersuchten β-Derivaten erfolgt.

Vielleicht kann die nähere Verfolgung dieser Drehungen,

Digitized by Google

die ja z. T. eine zeitweise Konstanz zeigen, zur Auffindung neuer Substanzen führen.

Verschiedene der Erscheinungen und Reaktionen, die in der vorliegenden Arbeit zwischen Zuckern und wasserfreiem Fluorwasserstoff beschrieben sind, haben wahrscheinlich die Entstehung von Verbindungen höherer Ordnung zwischen Zuckern und Fluorwasserstoff zur Grundlage.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuche.[1])

Cellan.

Zu einem Gewichtsteil trockner Cellulose (Watte oder Filtrierpapier), die bei 78° über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck bis zur Konstanz getrocknet ist, wird unter Kühlung mit Kältemischung und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einem Silberkolben Fluorwasserstoff (4 bis 5 Gewichtsteile) darauf destilliert. Die Lösung, die in einer Probe mit Wasser keine Fällung mehr geben darf, wird durch Überleiten eines mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd scharf getrockneten Luftstroms unter dauerndem Bewegen des Reaktionsgefäßes von der Hauptmenge des Lösungsmittels befreit (Erwärmung in einem Wasserbad von 30°). Sobald die aus dem Reaktionsgefäß austretenden Gase keine Nebelbildung an der Luft mehr zeigen, wird der Rückstand, ein gelb bis rotgelb gefärbter Sirup, unter kräftigem Umrühren in 10—15 Teile Eiswasser eingegossen, in dem zur Entfernung noch vorhandenen Fluorwasserstoffs ein Überschuß von reinem Calciumcarbonat aufgeschlämmt ist. Nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung wird durch ein mit Kieselgur gedichtetes Filter filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand (95 Proc. der angewandten Cellulose) zur Entfernung kleiner Mengen von Calciumsalzen nochmals in 4—5 Teilen Wasser aufgenommen und die klar filtrierte Lösung wiederum

[1]) Es sind im folgenden nur die für Cellulose wichtigsten Versuche beschrieben. Weitere Versuche siehe die Dissertation Böttger, Greifswald 1929.

Digitized by Google

unter vermindertem Druck eingedampft. Es bleibt ein nahezu weißes, amorphes, in trocknem Zustand schaumig erstarrtes, pulverisierbares Produkt, das Roh-Cellan, zurück.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung manchmal gar nicht, meistens so, als ob $^1/_2$—$^3/_4$ Proc. Glucose vorhanden wären. Fluor läßt sich, wenn überhaupt, dann nur in Spuren nachweisen (Gehalt an Calciumfluorid).

Die Drehung des einmal aus Wasser mit Alkohol umgefällten Präparates ergab den Wert:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 3{,}25 \times 0{,}927}{0{,}042 \times 0{,}5 \times 1{,}0} = + 143{,}4°.$$

Die Substanz läßt sich durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Glucose aufspalten.

Fällung der Auflösung von Cellulose mit Äther.

Die Auflösung von 4 g trockner Watte in 25 ccm Fluorwasserstoff wird — 15 Minuten nach dem Auflösen — in 140 ccm trocknem Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit eingegossen, unter starker Kühlung von außen, der dabei entstehende pulverige Niederschlag möglichst schnell durch ein gehärtetes Filter gegossen und mehrfach durch Waschen und Aufschlämmen mit Äther völlig vom Fluorwasserstoff gereinigt.

Durch 3 stündiges Kochen mit etwa 20 Teilen Wasser gehen 65 Proc. der Substanz in Lösung.

Nach einmaligem Umfällen dieses löslichen Anteils aus Wasser mit Alkohol zeigte die Substanz in Wasser die folgende Drehung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1{,}64 \times 1.7549}{0{,}0896 \times 1{,}0 \times 1} = + 32{,}1°.$$

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

0,1030 g Subst.: 0,1690 g CO_2, 0,0600 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$ (162)	Ber. C 44,44	H 6,22
	Gef. „ 44,75	„ 6,51.

Die Substanz ist ein weißes amorphes Pulver. Ihre Reduktionskraft gegen Fehlingsche Lösung entspricht einem Gehalt von 4—5 Proc. Glucose.

Digitized by Google

Acetyl-cellan.

Ein Teil trocknes Roh-Cellan wird durch 1 stündiges Erhitzen mit zehn Teilen absolutem Pyridin auf dem siedenden Wasserbad und dann folgendes Abkühlen fast völlig in Lösung gebracht. Dazu fügt man unter Kühlung 6 Teile Essigsäure-anhydrid. Nach 24 stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die Lösung, wenn nötig, filtriert, unter Kühlung von außen mit Eis bis zur beginnenden Trübung versetzt und nach 1 stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur die Mischung dann in dünnem Strahl unter dauerndem Rühren in Eiswasser eingegossen. Das dabei flockig ausfallende Acetyl-cellan wird nach dem Absitzen abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in etwa 8—10 Teilen Chloroform aufgenommen, diese Lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand — 1,5—2 Teile — wurde durch zweimaliges Umfällen aus etwa 5 Teilen Chloroform mit etwa 20 Teilen Äther gereinigt.

Das so erhaltene gereinigte Acetyl-cellan wurde zur Analyse, Drehung usw. bei 137° i. V. über Phosphor-pentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1310 g Subst.: 0,2402 g CO_2, 0,0678 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288,14)	Ber.	C 50,0	H 5,55
	Gef.	„ 50,0	„ 5,79.

Der Acetylgehalt wurde bestimmt durch Verseifen des alkoholbefeuchteten Acetats mit einem Überschuß von $^n/_{10}$-Natronlauge (24 bis 48 stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Kohlendioxyd) und Zurücktitrieren der klaren Lösung mit $^n/_{10}$-Salzsäure.

0,1418 g Subst.: 14,76 ccm $^n/_{10}$-NaOH. — 0,0707 g Subst.: 7,42 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_6H_7O_5(CO.CH_3)_3$ (288,14) Ber. $(CH_3.CO)$ 44,8 Gef. 44,76, 45,13.

Die Drehung des Acetyl-cellans wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 6{,}60 \times 2{,}3077}{0{,}1622 \times 1{,}47 \times 0{,}5} = +\ 127{,}7°.$$

Das Acetyl-cellan ist in Benzol, Pyridin, Acetylendichlorid, Acetylentetrachlorid, Eisessig, Chloroform und Aceton löslich, in Alkohol, Methanol nur in der Hitze, in Wasser, Äther und Petroläther praktisch

Digitized by Google

unlöslich. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es unscharf bei 170 bis 175°. Fehlingsche Lösung wird durch die Substanz auch nach längerem Kochen nicht reduziert.

Fraktionierte Fällung des Acetyl-cellans.

2 g Acetyl-cellan werden in 6 ccm Chloroform gelöst und in der Hitze mit 10 ccm absolutem Alkohol bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Nach einigen Stunden des Abkühlens hat sich ein weißer Niederschlag abgesetzt. Ausbeute an dieser ersten Fraktion: 0,45 g.

Das Filtrat wurde nochmals ebenso mit 3 ccm absolutem Alkohol gefällt. Ausbeute an der zweiten Fraktion: 0,70 g.

Aus dem zweiten Filtrat wurde ebenso mit einem Überschuß von Alkohol die dritte Fraktion gefällt: Ausbeute 0,75 g.

Die drei Fraktionen wurden einzeln aus Chloroform mit Äther umgefällt und ergaben dann die folgenden Werte bei der Drehungsbestimmung in Chloroform:

$$\text{I}\quad [\alpha]_D^{20} = \frac{+\,5{,}08 \times 2{,}2959}{0{,}1272 \times 1{,}46 \times 0{,}5} = +\,125{,}6°,$$

$$\text{II}\quad [\alpha]_D^{20} = \frac{+\,5{,}20 \times 2{,}1304}{0{,}1216 \times 1{,}46 \times 0{,}5} = +\,124{,}8°,$$

$$\text{III}\quad [\alpha]_D^{20} = \frac{+\,5{,}17 \times 2{,}1196}{0{,}1200 \times 1{,}46 \times 0{,}5} = +\,125{,}1°.$$

Verseifung des Acetyl-cellans zum Cellan.

Ein Teil trocknes Acetyl-cellan wird zu einer frisch hergestellten Mischung von einem Teil über Natrium destillierten Methanol mit einem Zehntel Teil einer Auflösung von 1 g Natrium in 100 ccm ebenfalls trocknem Methanol zugegeben. Nach etwa 2—3 Minuten tritt teilweise Lösung ein, aber meist bevor alles Acetyl-cellan in Lösung gegangen ist, beginnt das Cellan sich schon abzuscheiden. In der Regel nach 1—2stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur, unter zeitweiligem Umschütteln, ist das Acetyl-cellan völlig verschwunden und ein starker Niederschlag an Cellan entstanden. Das Cellan wird abgesaugt und durch Waschen mit Methanol gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 55 Proc. der angewandten Acetylverbindung, d. i. etwa 95 Proc. d. Th.

Zur Analyse und Drehung wurde die Substanz allerdings unter ziemlichen Verlusten einigemal aus etwa 5 Teilen Wasser mit etwa 50 Teilen absolutem Alkohol (in einem Guß) umgefällt und unter vermindertem Druck bei 137° über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Digitized by Google

0,1064 g Subst.: 0,1738 g CO_2, 0,0602 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$ (162,08)	Ber.	C 44,44	H 6,22
	Gef.	„ 44,45	„ 6,33.

Die Drehung wurde in Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{\vartheta} = \frac{+ 9{,}40 \times 1{,}6832}{0{,}1100 \times 1 \times 1{,}0} = + 143{,}8^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{\vartheta} = \frac{+ 4{,}26 \times 1{,}1504}{0{,}0675 \times 0{,}5 \times 1{,}0} = + 145{,}1^{\circ}.$$

Das Cellan ist in Wasser leicht löslich, in Methanol, Alkohol und Aceton nur in der Hitze etwas löslich, sonst meist schwer bis unlöslich. Bemerkenswert ist sein Verhalten in Pyridin: Wird 1 g Cellan mit 25 ccm absolutem Pyridin etwa eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, so quillt die Substanz auf, geht aber erst beim Abkühlen in Lösung. Diese Lösung trübt sich regelmäßig beim Erwärmen, um beim Abkühlen wieder klar zu werden. Wird die Lösung in Pyridin zur Trockne verdampft, so hinterbleibt unverändertes Cellan.

Fehlingsche Lösung wird von Cellan nicht reduziert. Fluor ist auch in Spuren nicht mehr nachzuweisen. Diastase, α-Glucosidase der Hefe greifen das Cellan nicht an. Durch Behandeln mit Mineralsäuren in der Hitze wird es in Glucose übergeführt.

Quantitativer Abbau des Cellans zu Methyl-glucosid.[1])

Cellan wurde nach L. Barnett[2]) in Acetyl-cellan übergeführt (mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und einer Spur Chlor und Schwefeldioxyd). Das so hergestellte Acetat erwies sich mit dem oben beschriebenen (mit Pyridin und Essigsäureanhydrid dargestellt) identisch.

Ein Teil des Acetyl-cellans wird im Bombenrohr mit 15 Teilen Methanol, das 0,75 Proc. Salzsäure enthält, 70 Stunden auf 125° im Schüttelofen erhitzt. Die dabei entstandene klare goldgelbe Lösung wird mit wenig Silbercarbonat neutralisiert und das Filtrat von den Silbersalzen in einem gewogenen Gefäß unter verm. Druck eingedampft. Die

[1]) Irvine, Soc. 121, 1585. [2]) Journ. Soc. Industr. 1921.

Digitized by Google

weitere Behandlung ist genau wie bei Irvine beschrieben. Ein Parallelversuch mit Cellulose wurde gleichzeitig durchgeführt.

Cellulose: 2,9834 g Acetylcellulose ergaben 1,940 g Methylglucoside, d. i. 96,5 Proc. d. Th. (Irvine findet 95,6 Proc. und 95,4 Proc.)
Cellan: 3,0208 g Acetyl-cellan ergaben 1,950 g Methylglucoside, d. i. 95,8 Proc.

Einwirkung von Fluorwasserstoff auf einfache Kohlehydrate.

Behandelt man wasserfreie Glucose genau so, wie es bei der Darstellung des Roh-cellans mit Cellulose beschrieben ist, so erhält man in einer Ausbeute von etwa 90 Proc. der angewandten Menge Glucose ein Kondensationsprodukt, das Fehlingsche Lösung nur schwach reduziert, einen geringen Fluorgehalt von 0,3 Proc. hat und in seinen Löslichkeiten dem Cellan gleicht. Es sei *Poly*-glucosan genannt.

Die Reinigung wird genau wie bei dem Cellan über eine ebenso dargestellte Acetylverbindung ausgeführt.

Die Analyse von Acetyl-poly-glucosan ergab die folgenden Werte:
0,1530 g Subst.: 0,2804 g CO_2, 0,0752 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_8$ (288,14) Ber. C 50,0 H 5,55
Gef. „ 50,0 „ 5,50.

Die Drehung in Chloroform stimmt merkwürdigerweise mit der des Acetyl-cellans überein:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 14{,}07 \times 2{,}8117}{0{,}2157 \times 1{,}45 \times 1} = + 126{,}5°.$$

Die Acetylbestimmung in der beim Cellan angegebenen Weise ergab die folgenden Werte:

0,0949 g Subst.: 9,92 ccm $^n/_1$-NaOH.
$C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_3$ Ber. $(CO \cdot CH_3)$ 44,8 Gef. 44,9.

Auch die Verseifung zum freien „Poly-glucosan“ wurde in ganz der gleichen Weise wie die des Acetyl-cellans zum Cellan durchgeführt.

Die Substanz ergab nach dem Trocknen bei 78° über Phosphorpentoxyd i. V. die folgende Zusammensetzung:

0,1280 g Subst.: 0,2090 g CO_2, 0,0728 g H_2O.
$C_6H_{10}O_5$ (162) Ber. C 44,44 H 6,22
Gef. „ 44,53 „ 6,36.

Digitized by Google

Die Bestimmung der Drehung in Wasser ergab einen Wert, der nahezu mit dem Wert des freien Cellans übereinstimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 10{,}70 \times 1{,}58{,}08}{0{,}1178 \times 1{,}0 \times 1} = + 143{,}5°.$$

Auf ganz die gleiche Weise wird aus krystallwasserfreier Cellobiose ein sehr schwach reduzierendes Produkt, das „Poly-cellobiosan" erhalten.

Das Produkt zeigte in Wasser die gleiche Drehung:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{8{,}90 \times 2{,}0824}{0{,}1286 \times 1{,}0 \times 1} = + 144{,}1°.$$

Auch die auf dieselbe Weise hergestellte Acetylverbindung ergab in Chloroform den gleichen Wert wie Acetyl-cellan:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 4{,}95 \times 3{,}5805}{0{,}0945 \times 1{,}46 \times 1} = 126{,}3°$$

und bei der Verbrennung die gleiche Zusammensetzung:

0,1090 g Subst.: 0,0562 g H_2O, 0,1994 g CO_2

$C_{12}H_{16}O_8$ (288,14) Ber. C 50,0 H 5,55

Gef. „ 49,9 „ 5,77.

Molekulargewichtsbestimmungen.

1. In Campher nach Barger und Rast.[1])

Acetyl-cellan.

mg Subst	mg Campher[2])	Proc. Konzentration	$\Delta°$	Molegew.
0,439	4,063	11	1,0	4300
0,633	3,006	20	2,1	4000
0,694	9,430	7	0,7	4200
	Acetyl-poly-glucosan.			
0,895	9,812	9	1,8	2000
0,444	4,029	11	2,1	2100
	Acetyl-poly-cellobiosan.			
0,634	4,727	12	1,3	4100
0,473	4,557	10	1,0	4200

[1]) B. 55, 1051, 3727 [1922].

[2]) Bei längerer Dauer der Bestimmung in Campher traten Zersetzungen ein.

Digitized by Google

2. In Wasser.

Cellan.

g Subst.	g Lösungsmittel	$\Delta°$	nach Std.	Molgew.
0,1573	9,98	0,018	1—2	2200
0,2330	9,98	0,019	etwa 5	2300
0,9459	14,760	0,057	3	2100
		Poly-glucosan.		
0,8715	14,81	0,047	$^1/_4$ — 5	2300
0,1752	9,98	0,028	$^1/_4$	1200
0,3572	9,98	0,058	$^1/_4$	1100
		Poly-cellobiosan.		
0,1656	9,968	0,028		1100
0,1639	9,989	0,027		1100
0,2403	9,989	0,039		1100

3. In Bromoform.

Acetyl-cellan.

0,1214	29,0	0,014	$^1/_4$	4300
0,0967	29,0	0,012	$^1/_4$	4000

Drehungsbestimmungen in Fluorwasserstoff.

Zur Bestimmung der Drehung in Fluorwasserstoff als Lösungsmittel wurde ein Silberrohr benutzt. Die Maße ergeben sich aus der nachstehenden Figur, die in halber natürlicher Größe gehalten ist:

Die schraffierte Fläche bedeutet einen Messingmantel mit Gewinde.

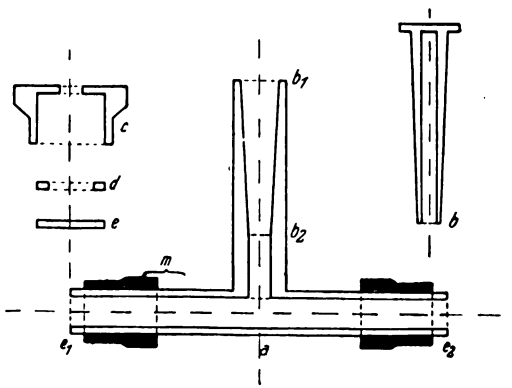
Geschlossen wird das Rohr an den Enden e_1 und e_2 durch Fensterchen aus möglichst klarem Flußspat *e*, die von Messingkapseln *c* mit Dichtungsgummischeibchen (*d*) durch Aufschrauben dieser Kapseln auf den Messingmantel wie bei einem gewöhnlichen Polarisationsrohr an die Rohrmündung leicht angepreßt werden. Zum Einfüllen der Lösung ist ein Ansatzrohr (b_1) angebracht, das durch einen konischen Silberstopfen (*b*) dicht verschlossen werden kann. Dieser Stopfen reicht bis b_2, und das Rohr faßt bis dahin ungefähr 6 ccm, d. h. etwa ebensoviel g Fluorwasserstoff.

Die Auflösung der Substanz und das Einfüllen in das Rohr wurde folgendermaßen bewerkstelligt: In ein Platin- oder Silbergefäß von etwa 100 ccm Inhalt werden ungefähr 6 g Fluorwasserstoff (aus einem Vorratsgefäß) eingefüllt und dann, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf $^1/_{100}$ g genau gewogen. Dabei ist das Gefäß geschlossen zu halten, außerdem muß möglichst schnell gearbeitet werden, damit der Fluorwasserstoff sich nicht unnötig erwärmt. In diese Menge Fluorwasserstoff wird unter Eiskühlung die genau gewogene Menge Substanz (0,3—0,9 g) hineingegeben, indem das Gefäß für einen Augen-

Digitized by Google

blick geöffnet wird. Je nach dem Eintritt völliger Lösung nach 5 bis 10 Minuten wird die Flüssigkeit in das Silberrohr eingefüllt Um bei diesem Einfüllen möglichst Feuchtigkeit auszuschließen, ist als Verschluß des Wägegefäßes ein T-artig geformter Helmaufsatz angebracht, dessen einer Schenkel, ins Ansatzrohr b_1 des Silberrohres gesenkt, durch Neigen des Gefäßes eine Füllung des Silberrohres ermöglicht. Der andere Schenkel wird dabei durch ein Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit verschlossen. Den Stand der Füllung kann man beim Durchschauen durch die Flußspatfensterchen verfolgen. Mit ungefähr 6 ccm wird das Silberrohr — wie schon oben beschrieben — bis b_2 gefüllt, so daß noch der Silberstopfen (*b*) bequem in das Ansatzstück (b_1) paßt, ohne Fluorwasserstoff aus dem Rohr zu verdrängen.

Damit nun auch ein kleiner Überschuß an Fluorwasserstoff durch Herausspritzen beim Verschließen die Hantierung nicht beeinträchtigt, ist der Silberstopfen (*b*) hohl gearbeitet (s. Figur).



Um ein Entweichen von Fluorwasserstoff-Dampf durch das Gewinde zu verhindern, werden über die Messingkapseln (*c*) und einen Teil des Silberrohres (in der Figur ist der ganze Teil mit *m* bezeichnet) Gummimuffen angebracht, die ein dichtes Verschließen gewährleisten.

Besonders sei noch erwähnt, daß die Flußspatfensterchen stets mit derselben Seite dem Fluorwasserstoff zugewandt werden, da diese Seite etwas angeätzt wird.

Zur Hantierung beim Einfüllen der Lösung ist die Unterstützung eines Gehilfen notwendig. Ein einzelner kann die nötigen Handgriffe nicht bewältigen. Außerdem sind Gummihandschuhe zum Schutz der Hände vor Fluorwasserstoff unbedingt erforderlich und für alle unvorhergesehenen Zwischenfälle eine konz. Lösung von Chlorcalcium in offenem Gefäß, in dem übergegossene oder danebengespritzte Flußsäure schnell unschädlich gemacht werden kann (durch Ausfällen von Calciumfluorid).

Digitized by Google

Nach Einfüllen der Lösung wird der Silberstopfen langsam und dicht aufgesetzt und die Drehung im Polarisationsapparat wie gewöhnlich beobachtet. Um den Apparat, besonders seine Glasteile, nicht zu gefährden, wurde das Rohr nach der Ablesung stets aus dem Apparat herausgenommen und außerhalb aufbewahrt, falls nach einiger Zeit noch weitere Beobachtungen (auf Mutarotion usw.), gemacht werden sollten. Trotzdem muß man damit rechnen, daß einzelne Schutzgläser des Apparats durch Anätzen unbrauchbar werden.

Die Zeit des Einfüllens ins Silberrohr kann bei einiger Übung auf 1—2 Minuten beschränkt werden.

Die Temperatur im Raum ist unter 13—14° zu halten!

Die beobachteten Werte sind die folgenden:

1. *Cellulose.*

I. nach 5—6 Minuten $[\alpha]_D^2 = \frac{+ 0{,}08 \times 8{,}1938}{0{,}7938 \times 1 \times 1} = + 0{,}8°.$

Die Drehung bleibt für 2 Stunden konstant.

II. nach etwa 20 Minuten $[\alpha]_D^3 = \frac{+ 0{,}03 \times 7{,}1859}{0{,}4359 \times 1 \times 1} = + 0{,}5°.$

Die Drehung bleibt für 5 Stunden konstant.

2. *Cellulose, gelöst in HF, abgeblasen bei + 10°, wieder in HF gelöst.*

$$[\alpha]_D^3 = \frac{+ 0{,}06 \times 7{,}6013}{0{,}5313 \times 1 \times 1} = + 0{,}66°.$$

3. *Cellulose, gelöst in HF, abgeblasen bei + 30°, wieder in HF gelöst.*

I $[\alpha]_D^3 = \frac{+ 4{,}30 \times 7{,}2800}{0{,}2913 \times 1 \times 1} = + 107{,}4°.$

II $[\alpha]_D^0 = \frac{+ 10{,}50 \times 17{,}5918}{1{,}8418 \times 1 \times 1} = + 100{,}2°.$

4. *Cellulose, in HF gelöst, die Lösung mit Äther gefällt.*

$$[\alpha]_D^3 = \frac{+ 0{,}51 \times 7{,}5523}{0{,}3523 \times 1 \times 1} = + 10{,}93°.$$

5. *Der auch im heißen Wasser unlösliche Anteil der Substanz 4.*

$$[\alpha]_D^0 = \frac{+ 0{,}04 \times 6{,}0470}{0{,}1970 \times 1 \times 1} = + 1{,}22°.$$

6. *Cellan.*

Nach 4—5 Minuten $[\alpha]_D^1 = \frac{+ 4{,}26 \times 11{,}9057}{0{,}5157 \times 1 \times 1} = + 98°.$

Die Drehung bleibt für 4 Stunden konstant.

7. *Stärke.*

Nach 7—8 Minuten $[\alpha]_D^2 = \frac{+ 28\,65 \times 6{,}6778}{1{,}2998 \times 1 \times 1} = + 147°.$

Konstanz für 8 Stunden beobachtet.

Digitized by Google

8. *α-d-Glucose.*

Nach etwa 6 Minuten $[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 8.57 \times 7{,}2260}{0{,}5560 \times 1 \times 1} = + 111°$.

Konstanz bis 4 Stunden beobachtet.

9. *β-d-Glucose.*

Nach etwa 5 Minuten $[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 10{,}90 \times 6{,}8690}{0{,}6590 \times 1 \times 1} = + 114°$.

Konstanz bis 5 Stunden beobachtet.

10. *Rohrzucker.*

$$[\alpha]_D^{12} = \frac{+ \alpha \times 7{,}0310}{1{,}1310 \times 1 \times 1} .$$

Starke Mutarotation, begleitet von Dunkelfärbung.

Nach 6 Minuten $\alpha = + 4{,}25°$; $[\alpha]_D^{2} = + 26{,}4°$

Nach 30 Minuten $\alpha = + 3{,}49°$; $[\alpha] = + 21{,}7°$.

Weitere Beobachtungen durch die starke Verfärbung unmöglich.

11. *α-Methyl-d-glucosid.*

Nach etwa 6 Minuten $[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 9{,}44 \times 6{,}9257}{0{,}6458 \times 1 \times 1} = + 101°$.

Konstanz für 2 Stunden beobachtet.

12. *β-Methyl-d-glucosid.*

Nach etwa 5 Minuten $[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 8{,}78 \times 6{,}4628}{0{,}5628 \times 1 \times 1} = + 101°$.

Konstanz für 3 Stunden beobachtet.

13. *α-Glucosyl-fluorid.*

Nach 5 Minuten $[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 7{,}98 \times 7{,}5142}{0{,}6042 \times 1 \times 1} = + 99{,}2°$.

$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 2{,}90 \times 7{,}2904}{0{,}2104 \times 1 \times 1} = + 100{,}5°$.

Beidemal Konstanz bis 2 Stunden beobachtet.

14. *Lävo-glucosan.*

Nach etwa 45 Minuten $[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 7{,}51 \times 6{,}2793}{0{,}4493 \times 1 \times 1} = + 105{,}0°$.

Konstanz für 5 Stunden beobachtet.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Kais. Tohoku-Universität Sendai, Japan.]

(Eingelaufen am 10. Oktober 1929.)

Über Hypaconitin, ein neues Aconitum-Alkaloid;

von *Rikō Majima* und *Shin-ichi Morio*.

(V. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide.[1])

In unserer ersten Mitteilung hatten wir zwei in ihrer Zusammensetzung vom gewöhnlichen Japaconitin-A, -B und -C etwas abweichende und deshalb auch Japaconitin-B_1 und -C_1 bezeichnete Alkaloide gefunden. Die Zusammensetzung dieser beiden Substanzen ist beinahe dieselbe und liegt zwischen $C_{34}H_{47}NO_{11}$ und $C_{34}H_{47}NO_{10}$. Außerdem zeigten, wie man aus den in Tab. II unserer ersten Mitteilung[2]) gegebenen Daten ersehen kann, Japaconitin-B_1 und -C_1 ziemlich ähnliche Eigenschaften. Weiter näherten sich, obwohl das damalige analytische Resultat besser mit Japaconitin-A und -B übereinstimmte, die Eigenschaften des Japaconitins-C viel mehr denen von Japaconitin-B_1 und -C_1.

	Base				Aurichlorid-Salz		
	Krystallform	Zers.-Punkt	1 g Base löst sich in ccm Methylalkohol	$[\alpha]_D^t$ in Chloroform	Krystallform	Zers.-Punkt	0,1 g Base löst sich in ccm Äthylalkohol
B_1	Prismen	194—195°	8—9	+22 0°	Prismen	248—249°	40—60
C	Prismen	195—196°	9	+18,3°	Prismen	243—245°	60—70
C_1	Prismen	193—195°	8—9	+23,2°	Prismen	248—249°	32—40

Das HBr-Salz von Japaconitin-B_1 krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Äther, während man Japaconitin-C und -C_1 aus der Mutterlauge als nicht krystal-

[1]) Frühere Mitteilungen: B. 57, 1456, 1466, 1472 (1924); 58, 2047 (1925).

[2]) B. 57, 1457 (1924).

Digitized by Google

lisierbare HBr-Salze erhält.[1]) Dieses verschiedene Verhalten der HBr-Salze war bisher der hauptsächliche Unterschied zwischen Japaconitin-B_1 einerseits und -C und -C_1 andererseits.

Inzwischen untersuchten wir die Alkaloide von Aconitum senanense, Nakai aus Nikkō und fanden, daß sie fast ausschließlich aus Japaconitin-B_1 (20%) und -C_1 (70%), nebst einer kleinen Menge von Japaconitin-A bestanden. Die kürzlich untersuchten Alkaloide von Aconitum kamtschaticum, Wild et Reichb., von den Kurilischen Inseln enthielten in ihrem aus Äther krystallisierbaren Teil Japoconitin-C_1 bis zu 95%. Diese Daten sind unten tabellarisch angegeben worden.

Pflanzenart	Vorkommen	Ausbeute an rohem Alkaloid %	Ausbeute an aus Äther krystallisierbarem Alkaloid %	Prozentsatz des isolierten Japaconitins					
				Jap.-A.	-A_1	-B	-B_1	-C	-C_1
Aconitum senanense Nakai	Nikkō (Japan) Nov.	0,24	70	10			20		70
„	Nikkō (Japan) Juni	0,39	63	Spur			65		35
„	Nikkō (Japan) Sept.	0,20	60	„			65		35
A. kamtschaticum, Wild et Reichb.	Kurilen (Japan)	0,19	37		5				95

Das so entdeckte, ziemlich verbreitete Vorkommen von Japaconitin-B_1 und -C_1 veranlaßte uns, diese Alkaloide eingehender zu untersuchen, was bisher aus Mangel an Material unmöglich war.[2])

Zuerst stellten wir aus dem durch Umkrystallisation aus Methylalkohol gereinigten Japaconitin-C_1 wieder sein HBr-Salz dar und fanden dabei, daß dieses Salz nunmehr

[1]) B. 57, 1459 (in der Mitte der Seite).
[2]) B. 57, 1460 (1924) (drei unterste Zeilen).

Digitized by Google

aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther krystallinisch gefällt werden konnte. Die Eigenschaften dieses Salzes und der daraus frei gemachten Base stimmten mit denen des Japaconitin-B_1-HBr-Salzes und des Japaconitins-B_1 selbst überein. Dadurch verschwand der fast einzige Unterschied zwischen Japaconitin-B_1 und -C_1.

Japaconitin-C, das aus A. ibukiense, Nakai, A. grossedentatum, Nakai, und aus dem E. Merckschen Japaconitin isoliert worden war, zeigte nach gleicher Behandlung, wie sie schon oben bei -C_1 beschrieben worden ist, auch ähnliche Eigenschaften wie -B_1. Um die Identität der drei Alkaloide noch sicherer festzustellen, versuchten wir sie als Perchlorate noch weiter zu reinigen. Das Aurichlorid-Doppelsalz ist hierfür unpassend, da es sich schwer löst. Die Perchlorate von Japaconitin-B_1, -C und -C_1 sind, im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen von Japaconitin-A, -A_1 und -B, in Alkohol sehr leicht löslich und können daraus erst durch Hinzufügen von Äther krystallinisch gefällt werden. Die Perchlorate besaßen fast dieselben Eigenschaften, und die daraus wieder frei gemachten Basen zeigten auch beinah dieselben, nur ein wenig höhere Zers.-Punkte als vorher.

	Perchlorate		Base
	Zers.-Punkt	$[\alpha]_D$	Zers.-Punkt
J.-B_1	178—180°	− 11,2°	197,5—198,5°
J.-C	175—178°		195—196°
J.-C_1	178—180°	− 10,3°	197—198°.

Trotz dieser wiederholten Reinigung blieb die Zusammensetzung der freien Basen Japaconitin-B_1 und -C_1 unverändert, und sie sind noch immer kohlenstoffreicher als Japaconitin-A, -A_1 und -B. Merkwürdigerweise stieg der Kohlenstoffgehalt des Japaconitins-C, der früher beinah als gleich mit dem von -A, -A_1 und -B gefunden worden war, ebenso hoch wie der von Japaconitin-B_1 und -C_1. Nunmehr ist also nicht nur unsere Vermutung, daß Japaconitin-C_1 eine noch etwas unreine Form von -B_1 sei, bestätigt, sondern auch Japaconitin-C erwies sich als damit gleich. Infolgedessen muß von jetzt an der besondere Name Japaconitin-C_1

Digitized by Google

und -C aufgegeben werden, und es bleibt dafür nur der Name „Japaconitin-B_1" übrig.

Um die Natur dieses Alkaloids Japaconitin-B_1 noch näher kennenzulernen, führten wir seine Mol.-Gew.-Bestimmung aus, wobei für alle aus verschiedenen Quellen erhaltenen Japaconitine-B_1 übereinstimmend recht niedrige, zwischen 616—620 liegende Werte gefunden wurden. Nach den Resultaten der Analyse und der Mol.-Gew.-Bestimmungen zu urteilen, scheint Japaconitin-B_1 die Zusammensetzung $C_{33}H_{45}NO_{10}$ (C 64,35, H 7,37, Mol.-Gew. 615) zu besitzen; also liegt hier eine im Vergleich zum gewöhnlichen Aconitin um CH_2O verminderte Verbindung vor.

Japaconitine-B_1 aus verschiedenen Quellen wurden dann jedes einzeln hydrolytisch und pyrogenetisch gespalten. Nach sorgfältigst ausgeführter Bearbeitung wurde festgestellt, daß aus jedem immer die gleichen, ganz übereinstimmenden Derivate entstanden. Die Zusammensetzung dieser Derivate ist bei allen um CH_2O geringer als die der entsprechenden Derivate aus Japaconitin-A. Wir glauben, hier ist eine neue Art von Aconitum-Alkaloid entdeckt worden und wollen ihr den Namen „*Hypaconitin*" geben und ihren Derivaten die entsprechenden Namen: Benzhypaconin, Hypaconin und Pyro-hypaconitin. Es ist bemerkenswert, daß Pyro-hypaconitin als freie Base ziemlich leicht aus Äther auskrystallisiert, während wir unsere Pyro-japaconitine und Pyroaconitine, außer einem — Pyro-japaconitin-γ —, entgegen den Angaben früherer Autoren[1]), bisher nicht krystallinisch gewinnen konnten. Die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung erhaltene, dem Oxonitin entsprechende Substanz nannten wir Hypoxonitin. Merkwürdigerweise scheint Hypoxonitin eine Zusammensetzung, die nicht CH_2O, sondern CH_4O_2 weniger als Oxonitin enthält, zu besitzen; der Grund dafür kann nur durch weitere Untersuchung erschlossen werden. Die Äußerung in der letzten Mitteilung, daß Japaconitin-B_1 durch

[1]) Schulze, Liebner, Ar. 251, 443 (1913).

Digitized by Google

Oxydation gewöhnliches Oxonitin gäbe[1]), rührte offenbar von irgendeinem Versehen her und sei hiermit richtiggestellt.

Versuche.

Alkaloide aus Aconitum senanense, Nakai.

Wie in der ersten Mitteilung beschrieben, wurden aus 20,3 kg im November gesammelter und an der Sonne getrockneter Wurzeln 49 g rohes Alkaloid isoliert (0,24 Proc.) und daraus durch Behandlung mit Äther etwa 70 Proc. krystallisierbares Alkaloid gewonnen. Zwecks genauer Trennung wurde dieses rohe Material in verdünnter Salzsäure gelöst und durch verdünnte Sodalösung in sechs Fraktionen geteilt gefällt. Jede Fraktion wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert. Wir konnten aus der zweiten und dritten Fraktion Japaconitin-A, -B_1 und -C_1, aber aus den anderen folgenden Fraktionen nur -C_1 isolieren. Die Mengenverhältnisse der erhaltenen A, B_1 und C_1 wurden schon vorher angegeben.[2]) Die im Juni vor der Blütezeit gesammelten 15 kg Wurzeln lieferten 59 g rohes Alkaloid (0,39 Proc.) und die im September gerade zur Blütezeit gesammelten 13,5 kg 27 g (0,20 Proc.) und die Mengenverhältnisse der isolierten -A, -B_1 und -C_1 waren etwa wie Spur: 2 : 1.

Aconitum kamtschaticum, Wild et Reichb., gab aus 12 kg getrockneten Wurzeln 22,5 g rohes Alkaloid (0,19 Proc.).

Hypaconitin.

HBr-Salz: — Bei der fraktionierten Fällung der Alkaloide aus A. hakusanense, Nakai, A. callianthum Koidzumi und A. tortuosum, Willdenow[3]) wurde zuerst Japaconitin-B_1 aus der vierten bis zur letzten Fraktion als HBr-Salz gewonnen, während wir bis zur dritten Fraktion Japaconitin-B bekamen. Dabei war jede Fraktion mit HBr-Lösung neutralisiert, und die so weit als möglich von den ausgeschiedenen Krystallen von Japaconitin-A-HBr-Salz befreite Lösung wurde bis zum völligen Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure gehalten, in Alkohol gelöst und dann mit Äther gefällt. Das so als HBr-Salz auskrystallisierte Japaconitin-B_1 ist von dem Japaconitin-B nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in dem Zersetzungspunkt und der Löslichkeit seines Goldchlorid-Doppelsalzes deutlich verschieden. Die alkohol-ätherische Mutterlauge von Japaconitin-B_1-HBr-Salz wurde wieder im Exsiccator eingeengt, in Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt, sodann wurden die ausgeschiedenen Alkaloide aus Methylalkohol umkrystallisiert und Japaconitin-C_1 genannt. Aus diesen drei Arten von Aconitumpflanzen erhält man so Japaconitin-A, -B, -B_1 und -C_1.

[1]) B. 58, 2047 (1925). [2]) Siehe S. 172 dieser Mitteilung.
[3]) B. 57, 1461 (Tabelle I. 6, 7, 8).

Digitized by Google

Aconitum ibukiense, Nakai, A. grossedentatum, Nakai, und Aconitin e radice Japonica von E. Merck[1]) lieferten dagegen, außer Japaconitin-A, -A_1 und -B, auch Japaconitin-C, aber nicht Japaconitin-B_1 und nicht Japaconitin-C_1. Wie im vorigen Abschnitt angegeben, wurde aus Aconitum senanense und A. kamtschaticum fast ausschließlich Japaconitin-B_1 und -C_1 gewonnen.

Wie schon im allgemeinen Teil erklärt wurde, konnten wir durch weitere Reinigung des Hydrobromids von Japaconitin-C_1 und -C beide in -B_1 überführen, womit erwiesen ist, daß Japaconitin-C_1 und -C nur unreine Formen von B_1 sind, die nun Hypaconitin genannt wurden.

Die aus verschiedenen Aconitinpflanzen dargestellten Hypaconitin-HBr-Salze lösen sich in Wasser sehr leicht krystallisieren auf Zusatz von Äther in alkoholischer Lösung mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser und zersetzen sich wasserfrei bei 178—179°. Aber das Drehungsvermögen dieser Substanzen in wäßrigen Lösungen schwankt zwischen — 18,4° und — 20,5°.

0,1419 g Subst.: 0,0086 g H_2O (107°, 20 mm über P_2O_5).

Ber. $2^1/_2 H_2O$, 6,08 Gef. 6,06.

Das HBr-Salz (trocken) wurde analysiert:

0,2131 g Subst.: 0,4400 g CO_2, 0,1134 g H_2O.

$C_{32}H_{45}NO_{10}$·HBr	Ber.	C 56,87	H 6,66
	Gef.	„ 56,81	„ 6,41.

Perchlorat: — Bei Zusatz von Natriumperchlorat zu einer wäßrigen Lösung von Hypaconitin-chlorhydrat scheidet sich das Perchlorat als weißer Niederschlag aus. Dieses Salz ist fast unlöslich in Wasser, aber, verschieden von anderen Aconitinen, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, wobei sich 1 g Salz in beinah 1 ccm Lösungsmittel löst. Zur Umkrystallisierung wurde das Salz in etwa 5 Teilen Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Darauf krystallisierte das Salz sofort aus. Die Perchlorate der aus verschiedenen Pflanzen isolierten Hypaconitine krystallisieren in langen Prismen und zersetzen sich alle bei 178—180°. $[\alpha]_D^9$ in alkoholischer Lösung — 11,2°. Die Analyse wurde wegen häufig eintretender explosionsartiger Verbrennung nicht ausgeführt.

[1]) B. 57, 1461 (Tabelle I. 3, 4, 5).

Digitized by Google

Goldchlorid-Doppelsalz: — Bei Zusatz von Goldchlorid-Lösung zu einer wäßrigen Lösung von Hypaconitin-chlorhydrat schied sich das Goldchlorid-Doppelsalz als amorpher Niederschlag aus. Das aus 0,1 g dargestellte Salz löst sich in etwa 60—65 ccm siedendem Alkohol und krystallisiert beim Abkühlen in Prismen aus, die sich bei 243—245° zersetzen. Das Goldchlorid-Doppelsalz löst sich in Chloroform und krystallisiert auf Hinzufügen von Äther sehr leicht daraus aus. Es scheidet sich auch aus Aceton auf Zusatz von Wasser leicht krystallinisch aus. Die so erhaltenen beiden Arten von Krystallen zeigen denselben Zersetzungspunkt wie die aus Alkohol umkrystallisierten.

43,886 mg Subst.: 8,971 mg Au.

$C_{33}H_{45}NO_{10}.HClAuCl_3$ Ber. Au 20,64 Gef. Au 20,44.

Freie Base: — Als HBr-Salz gereinigtes und daraus durch Ammoniak frei gemachtes Hypaconitin läßt sich leicht aus Methylalkohol umkrystallisieren, wobei sich 1 g Base in etwa 9 ccm heißem Lösungsmittel löst. Sie krystallisiert in schönen Prismen und zersetzt sich bei 197—198°. $[\alpha]_D^{17°}$ in Chloroform + 22,4°. Weitere Reinigung als Perchlorat änderte diese Eigenschaften nicht.

Analysen von Hypaconitin.

Herkunft	Substanz in g	CO_2 in g	H_2O in g	Gefunden C	Gefunden H
A. hakusanense, N.	0,1529	0,3588	0,1018	64,00	7,45
A. callianthum, K. .	0,1498	0,3540	0,1002	64,45	7,49
A. tortuosum, W. .	0,1512	0,3536	0,0996	63,78	7,37
A. senanense, N. . .	0,1612	0,3784	0,1001	64,02	6,95
„ „ . .	0,1837	0,4308	0,1221	63,96	7,44
A. ibukiense, N. . .	0,1404	0,3299	0,0917	64,08	7,31

$C_{33}H_{45}NO_{10}$ Ber. C 64,35 H 7,37
$C_{34}H_{47}NO_{11}$ „ „ 63,22 „ 7,34.

Für die Mol.-Gew.-Bestimmung wurde die Base in etwa $^n/_{20}$-HCl gelöst, mit einigen Tropfen alkoholischer Lösung von Jodeosin (1 g in 500 ccm Alkohol gelöst) versetzt und unter Zufügen von Äther mit etwa $^n/_{100}$-Baryt-Lösung zurücktitriert.

Digitized by Google

Mol.-Gewicht von Hypaconitin.

Herkunft	Subst. in g	HCl in ccm	HCl N	$Ba(OH)_2$ in ccm	$Ba(OH)_2$ N	Mol.-Gew. gefunden
A. hakusanense, N..	0,1480	8,17	0,0391	8,60	0,00939	620
A. callianthum, K..	0,8438	30,09	0,0504	21,25	0,00736	620
A. tortuosum, W...						
A. senanense, N. . .	0,3150	13,18	0,0450	8,92	0,00930	618
„ „	1,1492	41,41	0,0504	31,10	0,00736	618
A. ibukiense, N. . .	0,1604	13,56	0,0449	37,19	0,00939	618
Aconitin e. Radice Japonica, E. Merck	0,1444	6,55	0,0450	6,53	0,00937	618

$C_{33}H_{45}NO_{10}$ Mol.-Gew. Ber. 615,4
$C_{34}H_{47}NO_{11}$ „ „ 645,4.

Wie andere Aconitine enthält Hypaconitin auch 4 Methoxyl- und 1 Methylimidgruppe.

Methoxyl- und Methylimidgruppen-Bestimmung nach Pregl.

Substanz in mg	AgJ für CH_3O in mg	AgJ für CH_3N in mg	Gefunden CH_3O	Gefunden CH_3N
3,877	5,740	—	19,56	—
8,301	—	3,060	—	4,56
8,135	12,332	2,729	19,57	4,15
9,157	13,488	2,752	19,46	3,72

$C_{33}H_{45}NO_{10}$ Ber. $4CH_3O$ 20,16, $1CH_3N$ 4,72.

Benz-hypaconin.

Hypaconitin wurde in 20 Teilen Wasser, die eine äquivalente Menge Schwefelsäure enthielten, gelöst und 15 Stunden lang gekocht. Der von der abgespaltenen Essigsäure durch Wasserdampfdestillation befreite Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt, vom ausgeschiedenen, unveränderten Hypaconitin abfiltriert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine amorphe Substanz zurück, die beim Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure als HCl-Salz krystallisierte. Es ließ sich aus Wasser umkrystallisieren und schied sich mit $3\,^1/_2\,H_2O$ aus. Dieses Salz zersetzte sich wasserfrei bei 242—244°. $[\alpha]_D^{13°}$ — 6,5° in wäßriger Lösung.

Digitized by Google

Nach der Analyse stimmt die Zusammensetzung dieses Salzes mit der durch Verseifung um ein Molekül Essigsäure verminderten Substanz überein. Dieser Base wurde der Name *Benz-hypaconin* gegeben. Im wäßrigen Destillat konnten wir *Essigsäure* nachweisen.

$C_{31}H_{43}NO_9.HCl.3\frac{1}{2}H_2O$
Ber. H_2O 9,37
Gef. H_2O (Getrocknet bei 107° unter 20 mm über P_2O_5) 9,46.

0,1536 g Subst.: 0,3127 g CO_2, 0,1041 g H_2O.

$C_{31}H_{43}NO_9.HCl.3\frac{1}{2}H_2O$	Ber.	C 55,29	H 7,64
	Gef.	„ 55,52	„ 7,58.

Hypaconin.

Hypaconitin wurde mit 20 Teilen Wasser in eingeschmolzenem Rohr $5\frac{1}{2}$ Stunden auf 160—170° erhitzt und die ausgeschiedene geringe Menge schwarzer Substanz abfiltriert, dann wurde auf dem Wasserbad eingeengt, mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung kann man *Benzoesäure* isolieren. Wenn man das Verseifungsprodukt zuerst mit Wasserdampf destilliert, erhält man *Essigsäure*. Es läßt sich nachweisen, daß je ein Äquivalent beider Säuren nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\underset{\text{Hypaconitin}}{C_{33}H_{45}NO_{10}} + 2H_2O = CH_3.CO_2H + C_6H_5CO_2H + \underset{\text{Hypaconin.}}{C_{24}H_{39}NO_8}$$

Da weder Hypaconin noch sein HCl-Salz krystallisierte, wurde das im Exiccator eingetrocknete HCl-Salz mit 8 Teilen Acetylchlorid im eingeschmolzenen Rohr 3 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Acetylchlorids im Vakuum wurde die wäßrige Lösung des Rückstands mit Ammoniak versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet prismatische Krystalle und zersetzt sich bei 182—184°. Diese Substanz hat die Zusammensetzung von *Tetracetyl-hypaconin*.

7,643 mg Subst.: 16,745 mg CO_2, 5,232 mg H_2O.

$C_{24}H_{35}NO_4(O.COCH_3)_4$	Ber.	C 60,25	H 7,43
	Gef.	„ 59,75	„ 7,66.

Digitized by Google

Pyro-hypaconitin.

Unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom, wie bei der Darstellung von Pyraconitin[1]), erhitzt, zersetzt sich des Hypaconitin. Nach etwa 10 Minuten hörte das starke Schäumen auf. Nach dem Erkalten zerkleinerte man die erstarrte Schmelze und löste sie in viel Äther auf. Aus der konz. ätherischen Lösung schieden sich beim Reiben der Gefäßwandung und beim Stehenlassen reichlich prismatische Krystalle aus. An der Luft werden die Krystalle wegen des Verlustes von Krystalläther undurchsichtig. Sie schmolzen bei 119—120°.

$[\alpha]_D^{13°}$ in Chloroform-Lösung + 21,7° (aus A. hakusanense), + 18,1° (aus A. senanense).

0,1066, 0,1068 g Subst.: 0,2620, 0,2612 g CO_2, 0,0701, 0,0707 g H_2O.

$C_{31}H_{41}NO_8$ Ber. C 66,99 H 7,44
Gef. „ 67,03 66,70 „ 7,36 7,41.

0,103, 0,1904 g Subst.: 7,01, 9,02 ccm HCl (0,045 ON) 17,69, 8,80 ccm $Ba(OH)_2$ (0,00739 N).

$C_{31}H_{41}NO_8$ Mol.-Gew. Ber. 555,3 Gef. 558, 559.

HBr-Salz: Das Salz krystallisiert weder aus Wasser noch aus einem Gemisch von Alkohol und Äther.

Perchlorat: Das in Salzsäure gelöste Pyro-hypaconitin wurde mit Natriumperchlorat-Lösung versetzt, wobei das Perchlorat als weißer Niederschlag sich ausschied. Nach Filtrieren und Trocknen wurde es aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose prismatische Krystalle, die sich bei 268—269° zersetzen.

Aurichlorid-Doppelsalz: Wie gewöhnlich dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Salz prismatische Krystalle, die sich bei 216—217° zersetzen.

18,36, 25,50 mg Subst: 4,04, 5,59 mg Au.

$C_{31}H_{41}NO_8.HCl.AuCl_3$ Ber. Au 22,02 Gef. Au 22,00, 21,92.

Hypoxonitin.

Wie bei der Darstellung von Oxonitin aus Aconitin[1]), lieferte Hypaconitin, in Essigsäure enthaltender Aceton-Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, ein ähnliches Oxydationsprodukt, das aus dem Lösungsmittel krystallisiert herauskam. Es wird durch Lösen in Eisessig und

[1]) B. 57, 1468 (1914), siehe auch die nächste Abhandlung.

Digitized by Google

Fällen mit Aceton gereinigt; man erhält so bei 267—268° sich zersetzende Krystalle.

$[\alpha]_D^{15°}$ in Chloroform-Lösung − 63,1°. Nach der Analyse scheint diese Substanz um CH_2O, H_2O ärmer zu sein als das gewöhnliche Oxonitin $C_{35}H_{53}NO_{10}$ (C 59,14, H 6,56).

0,1293, 0,1494 g Subst.: 0,2964, 0,3414 g CO_2, 0,0765, 0,0884 g H_2O.

$C_{34}H_{39}NO_8$	Ber.	C 62,74	H 6,37
	Gef.	„ 62,55, 62,32	„ 6,62, 6,62.

Hypoxonitin hat, wie gewöhnliches Oxonitin, drei Methoxyl- und keine Methylimid-Gruppe.

8,996, 7,810 mg Subst.: 13,416, 11,800 mg AgJ f. Methoxyl, 0,468, 1,090 mg AgJ f. Methylimid.

$C_{34}H_{39}NO_8$	Ber. f. $3CH_3O$ 20,28		$1CH_3N$ 6,32
	Gef.	„ 19,70, 19,96	„ 0,64, 1,73.

Über Mesaconitin, ein zweites neues Aconitum-Alkaloid;

von *Shin-ichi Morio.*

(VI. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide.)

Von den sechs in der ersten Mitteilung[1]) beschriebenen Arten von Japaconitinen wurden drei — nämlich Japaconitin B_1, -C und C_1 — erst kürzlich als identisch nachgewiesen.[2]) Da die Zusammensetzung dieses Japaconitins etwas von der des gewöhnlichen Aconitins abweicht, erhielt es einen neuen Namen, „Hypaconitin". Wenn man die Tab. II der ersten Mitteilung nochmals näher untersucht, wird man wieder die Ähnlichkeit zwischen Japaconotin-A_1 und -B bemerken. Die hierfür benötigte Stelle wird unten angeführt. Im Zersetzungspunkt, Krystallwassergehalt und dem Drehungsvermögen des HBr-Salzes und auch im Zersetzungspunkt des Goldchlorid-Doppelsalzes weichen sie etwas voneinander ab.

[1]) B. 57, 1457 (1924). [2]) Siehe die vorangehende Mitteilung.

Digitized by Google

	Base				HBr-Salz		
	Krystallform	Zersetzungspunkt	1 g Base lösl. in ccm Methylalkohol	$[\alpha]_D^t$ in Chloroform	Zersetzungspunkt (wasserfrei)	Krystallwasser	$[\alpha]_D^t$ in Wasser
A_1	Hemimorph d. rhombischen Hemiedrie	208—209°	30 ~ 38	+26,4° (12°)	172—173°	$3^1/_2$ H_2O	−22,5° (16°)
B	Ebenso	208—209°	31 ~ 37	+26,9° (11°)	179,5—180,5°	5 H_2O	−21,8° (30°)

	Aurichlorid-Salz			Perchlorat		Formel (Base)
	Krystallform	Zersetzungspunkt	0,1 g Base löslich in ccm Äthylalkohol	Krystallwasser	Zersetzungspunkt (wasserfrei)	
A_1	Prismen	223—224°	2,5	—	215—218°	$C_{34}H_{47}NO_{11}$
B	Prismen	235—237°	1,3—1,5	—	215—218°	$C_{34}H_{47}NO_{11}$

Das HBr-Salz von Japaconitin-A_1 ist sehr leicht löslich in Wasser, aber krystallisiert aus konz. wäßriger Lösung, während das HBr-Salz von Japaconitin-B ebenso gut in Wasser löslich ist, aber daraus nicht krystallisiert. Erst durch Lösen des eingetrockneten Salzes in Alkohol und Fällen mit Äther kann man dieses krystallisieren lassen. Wegen dieser und noch anderer kleiner Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Basen dachte ich zuerst, es lägen hier Isomere vor.

Inzwischen fand ich, daß die aus dem krystallisierten HBr-Salz von Japaconitin-B freigemachte und aus Methylalkohol umkrystallisierte Base ein direkt aus konz. wäßriger Lösung auskrystallisierbares HBr-Salz liefert. Dadurch verschwindet der hauptsächliche Unterschied zwischen Japaconitin-A_1 und -B. Um aber die weiteren Eigenschaften dieser beiden Alkaloide eingehender von neuem zu ver-

Digitized by Google

gleichen, genügte das Material nicht, weil besonders Japaconitin-A_1 nur durch fraktionierte Fällung in kleinerer Menge gewonnen und als Goldchlorid-Doppelsalz gereinigt worden war.

Inzwischen hatte ich die verschiedenen Aconitumpflanzen in Japan, Korea und China erforscht. Bei einigen von ihnen wurde das Japaconitin-A_1 als der einzige oder der hauptsächliche Bestandteil der isolierten, krystallisierenden Alkaloide erkannt. Der Kürze halber sei das tabellarisch wiedergegeben.

Pflanze	Vorkommen	Ausbeute an rohem Alkaloid %	Ausbeute an aus Äther krystallisierbarem Alkaloid %	Prozentsatz der isolierten Alkaloide			
				Japaconitin-A	-A_1	-B	Hypaconitin
1. Aconitum manschuricum, Nakai, sp. nov.	Tsao-ho-kou (Mandschurei)	0,76	82	—	etwa 100	—	—
2. Droge im Handel	Lien-shan-kwan (desgl.)	0,61	80	—	etwa 100	—	—
3. A. mokchangenese, Nakai	Kōryō (Korea)	0,36	77	etwa 10	etwa 90	—	—
4. A. Majimai, Nakai, sp. nov.	Insel Sado (Japan)	0,23	65	etwa 10	etwa 90	—	—

Nun war ich imstande, verschiedene Salze und Derivate aus Japaconitin-A_1 darzustellen, und fand dadurch, daß die Eigenschaften aller dieser Verbindungen mit denen der aus reinem Japaconitin-B abgeleiteten Substanzen fast ganz übereinstimmten. Der Vergleich einiger Eigenschaften der Verbindungen aus beiden Reihen folgt in Tabelle S. 184.

Daraus konnte man den Schluß ziehen, daß Japaconitin-B nur eine etwas unreine Form von Japaconitin-A_1 ist.

Da ich mit Majima das Mol.-Gew. von Hypaconitin (= Japaconitin-B_1) etwas kleiner als Japaconitin gefunden

Digitized by Google

		Krystallwasser		Zersetzungspunkt der wasserfreien Substanzen		$[\alpha]_D$	
		A_1	B	A_1	B	A_1	B
Japaconitin	Base	—	—	208—9°	208—9°	+ 25.7°	+ 26,4°
	HBr-Salz	$3^1/_2$	$3^1/_2$	172—3	172—3	— 24,8	— 22,5
	Au.-doppelsalz	—	—	224—6	224—6	—	—
	Perchlorat	$^1/_2$	$^1/_4$	217—225	217—225	— 14,8	—
Jap-benz-aconin	HCl-Salz	1	1	255—7	251—2	— 24,0	— 24,4
	HBr-Salz	3	—	245—6	—	— 21,8	—
Tetracetyl-Jap-aconin-A_1 oder -B		—	—	228—9	228—9	—	— 19,1
Pyro-jap-aconitin-β	HBr-Salz	—	—	222—6	222—6	— 37,8	— 68,4
	Au.-doppelsalz	1	1	180—1	180—1	—	—
	Perchlorat	—	—	285—7	286	—	—
Pyro-jap-aconitin-γ	Base	—	—	164—5	169—70	—107	—
	HBr-Salz	2	2	240—1	240—1	—102	—105,9
	Au.-doppelsalz	—	—	193—4	193—4	—	—
	Perchlorat	—	—	245—7	246—250	—	—
Oxonitin		—	—	282	282	— 41,7	— 41,0

hatte[1]), führte ich auch vorsichtshalber die Mol.-Gew.-Bestimmung von Japaconitin-A_1 aus. Zu meiner Überraschung wurde auch das Mol.-Gew. von Jap.-A_1 aus verschiedenen Aconitiumpflanzen übereinstimmend zu etwa 630 gefunden. Für gewöhnliches Aconitin $C_{34}H_{47}NO_{11}$ ist das Mol.-Gew. 645. Da sich Aconitin mit Jodeosin als Indicator ziemlich genau titrieren läßt, liegt dieser Unterschied des Mol.-Gew. außerhalb der Versuchsfehler. Für Japaconitin-A_1 kommt dann eher die um CH_2 kleinere Mol-Formel $C_{33}H_{45}NO_{11}$ in Betracht. Bei näherer Untersuchung der bisherigen analytischen Resultate von Japaconitin-A_1 und seiner Derivate wurde merkwürdigerweise gefunden,

[1]) Siehe die vorangehende Mitteilung.

Digitized by Google

daß auch diese Daten besser mit $C_{33}H_{45}NO_{11}$ als mit $C_{34}H_{47}NO_{11}$ übereinstimmten. So scheint Japaconitin-A_1 kein Isomeres von Japaconitin-A, sondern ein niederes Homologes von ihm zu sein.

Aber man kann auch wohl annehmen, daß das Japaconitin-A_1 noch nicht ganz einheitlich ist und vielleicht als Mischkrystalle irgendwelche Substanz mit niederem Mol.-Gewicht enthält. Die Bildung von Pyro-japaconitin-α und -γ aus Japaconitin-A_1 scheint auch für seine Nichteinheitlichkeit zu sprechen. Tatsächlich bildet sich aus Hypaconitin nur ein Pyro-hypaconitin[1]) und aus gut gereinigtem Japaconitin-A und Aconitin-A auch nur ein Pyraconitin-α.[2]) Deshalb wurde Japaconitin-A_1 gründlich gereinigt. Das als HBr-Salz und als freie Base durch Umkrystallisieren gereinigte Alkaloid wurde nacheinander in Perchlorat und Golddoppelsalz verändert und dies durch Umkrystallisation gereinigt. Dann wurde die Base freigemacht und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Diese Base gab auch bei der Titration das gleiche niedrige Mol.-Gewicht wie vorher und bei der pyrogenetischen Zersetzung auch Pyro-japaconitin-β und -γ. Nur scheint sich die Menge des gebildeten Pyro-japaconitin-γ nach der gründlichen Reinigung etwas zu vermehren. Kurz, die Eigenschaften des Japaconitins-A_1 änderten sich durch diese umständliche Behandlung fast nicht.

Ich will Japaconitin-A_1 — das zweite neue Alkaloid aus japanischen Aconitumpflanzen — *Mesaconitin* nennen und als seine Mol.-Formel das um CH_2 kleinere $C_{33}H_{45}NO_{11}$ mit allem Vorbehalt annehmen. Mesaconitin hat vier Methoxyle und eine Methylimid-gruppe und gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung das gleiche Oxonitin wie Japaconitin-A und Aconitin-A.

Den üblichen Derivaten des Mesaconitins wurden die entsprechenden Namen: Benzmesaconin, Mesaconin und Pyromesaconitin gegeben.

---

[1]) a. a. O. [2]) Siehe die nächste Mitteilung.

Digitized by Google

Versuche.

Alkaloide aus Aconitum manschuricum, Nakai, sp. nov., etc.

Unter den von mir überall gesuchten und gesammelten verschiedenen Aconitumpflanzen lieferten mir A. manschuricum, Nakai, sp. nov., A. mokchangense, Nakai, A. Majimai, Nakai, sp. nov. aus Sado und eine Handelsdroge aus der Mandschurei reichlich Mesaconitin (= Japaconitin-A_1). Hier werde ich auf die erste etwas näher eingehen.

1. Die Wurzeln von A. manschuricum, Nakai sp. nov. wurden im September 1926 gesammelt. Aus 86 kg an der Sonne getrockneter Wurzeln wurden nach der früher beschriebenen Methode etwa 650 g rohes Alkaloid gewonnen. Für seine weitere Reinigung kochte ich es nicht mehr mit Äther aus, da die Base darin nur sehr wenig löslich (1 g Base löst sich in etwa 200 ccm Äther) und die Bearbeitung einer so großen Menge sehr mühevoll ist. Statt Äther gebrauchte ich jetzt Chloroform, worin die Base sehr leicht löslich ist. Die von unlöslichen Verunreinigungen abfiltrierte Lösung wurde etwas eingeengt, abgekühlt und mit Äther versetzt, wobei der größte Teil des Alkaloids auskrystallisierte. Aus der Mutterlauge kann man nach Einengen und Hinzufügen von Äther noch mehr Base bekommen. Nach dieser neuen Methode kann man bequem große Mengen verarbeiten. So erhielt ich 531 g beinah farblose Krystalle. Diese Substanz wurde in der gleichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit verdünnter Sodalösung in 9 Teilen fraktioniert gefällt, wobei die Menge jeder Fraktion ungleich war; die ersten zwei Fraktionen waren ziemlich klein und stark gefärbt, die fünfte Fraktion enthielt die Hauptmenge, beinahe die Hälfte aller Niederschläge. Aus jeder Fraktion wurde dann ihr HBr-Salz hergestellt, indem immer für je 1 g Base 2,1 ccm 0,771 n-HBr-Lösung gebraucht wurde. Anders als beim Japaconitin-A krystallisiert kein Salz sofort aus. Erst nach dem Einengen im Vakuum über konz. Schwefelsäure schieden sich reichlich Krystalle aus. Wegen zu großer Löslichkeit ist es für die weitere Gewinnung des Salzes aus der Mutterlauge besser, diese im Exsiccator gänzlich einzutrocknen und den festen Rückstand aus Alkohol krystallisieren zu lassen. Das so gewonnene Salz und die daraus frei gemachte Base erwiesen sich als mit Mesaconitin (= Japaconitin-A_1) identisch. Alle Fraktionen scheinen beinahe nur aus dieser Substanz zu bestehen. Infolgedessen stand mir die früher nur in geringer Quantität vorhandene und erst durch mühsame Arbeit getrennte Substanz reichlich zur Verfügung.

2. Die 1926 aus Lien-schan-kwan gekauften Drogen wogen 243 kg und das daraus erhaltene rohe Alkaloid betrug 1,47 kg. Durch Unter-

Digitized by Google

suchung eines Teiles davon zeigte sich, daß es auch fast nur aus Mesaconitin bestand.

3. Die 1926 aus Kōryō in Korea gesammelten und getrockneten Wurzeln von A. mokchangense, Nakai wogen 40,8 kg und daraus wurden 145 g rohes Alkaloid gewonnen. Dies bestand, so zeigte sich, bis zu 90 Proc. aus Mesaconitin.

4. Die 1927 von der Insel Sado in Japan gesammelten und getrockneten Wurzeln von A. Majimai, Nakai, sp. nov. wogen 135 kg und ergaben 310 g rohes Alkaloid. Dies besteht auch bis zu etwa 90 Proc. aus Mesaconitin.

Mesaconitin (= Japaconitin-A_1).

HBr-Salz: Das HBr-Salz von reinem Mesaconitin krystallisiert aus konz. wäßriger Lösung. Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, ist das aus Wasser nicht krystallisierbare, HBr-Salz liefernde Japaconitin-B nichts anderes als das noch etwas unreine Mesaconitin. Wegen zu großer Löslichkeit in Wasser ist es besser, das Mesaconitin HBr-Salz aus Alkohol umzukrystallisieren. Es enthält $3^1/_2$ H_2O und zersetzt sich wasserfrei bei 172—173° und $[\alpha]_D^{22°} - 24{,}8°$.

0,2393 g Subst.: bei 80° unter 25 mm über P_2O_5 getrocknet, verliert 0,0189 g an Gewicht.

$C_{33}H_{45}NO_{11}.HBr.3^1/_2H_2O$ Ber. H_2O 8,13 Gef. H_2O 7,90.

Goldchlorid-Doppelsalz: Alle aus den verschiedenen Aconitumpflanzen isolierten Mesaconitine geben in etwa 5 Teilen siedenden Äthylalkohols lösliches und daraus in gelben Prismen auskrystallisierendes Goldchlorid-Doppelsalz. Es zersetzt sich bei 224—226°. Bei näherer Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge findet man kein niedriger als bei 200° schmelzendes Goldchlorid-Doppelsalz — ein Zeichen, daß Japaconitin-A oder Aconitin-A nicht damit vermischt ist. Das Goldchlorid-Doppelsalz löst sich in Chloroform und krystallisiert auf Hinzufügen von Äther daraus aus. Nach dem Trocknen im Luftbad (2 Stunden bei 120°) sintert dieses Salz von 154° ab und schmilzt beinahe gänzlich bei 160°. Es läßt sich auch aus Aceton auf Zusatz von Wasser ausscheiden, aber zuerst ölig, und nach langem Stehen scheiden nur wenig Krystalle aus, daher wurde es nicht weiter verfolgt.

56,17 mg Subst.: 11,37 mg Au.

$C_{33}H_{45}NO_{11}.HCl.AuCl_3$ Ber. Au 20,30 Gef. Au 20,24.

Perchlorat: Das Salz ist fast unlöslich in Wasser und löslich in heißem Alkohol, wobei 1 g etwa 9 ccm Lösungsmittel braucht. Beim Abkühlen krystallisiert es daraus in Prismen, die sich bei 217—225° zersetzen.

0,3312 g Subst.: bei 107°, unter 25 mm über P_2O_5 getrocknet, verliert 0,0058 g an Gewicht.

$C_{33}H_{45}NO_{11}.HClO_4.^1/_2H_2O$ Ber. H_2O 1,22 Gef. H_2O 1,75.

Digitized by Google

Freie Base: Die aus HBr-Salz durch Ammoniak befreite Base wurde aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei für je 1 g Base etwa 35 ccm Lösungsmittel nötig waren. Beim Abkühlen schied sich Mesaconitin in Prismen vom Zersetzungsp. 208—209° aus. $[\alpha]_D^{17°}$ in Chloroformlösung + 25,4°.

4,172 mg, 0,1356, 0,1528 g Subst.: 9,62 mg, 0,3129, 0,3533 g CO_2, 2,69 mg, 0,0844, 0,0999 g H_2O.

$C_{34}H_{47}NO_{11}$	Ber.	C 63,22	H 7,34
$C_{33}H_{45}NO_{11}$	„	„ 62,72	„ 7,18
	Gef.	„ 62,90, 62,93, 63,06	„ 7,22, 6,97, 7,32.

Das Molekulargewicht von Mesaconitin wurde wie bei Hypaconitin mit Jodeosin als Indicator titrimetrisch bestimmt.

g Subst.	ccm HCl	ccm $Ba(OH)_2$	Mol.-Gew. gef.
0,3286 [1])	15,93 0,0450 n	20,87 0,00937 n	631
0,2304 [1])	10,96 0,0450 „	17,21 0,00739 „	630
0,2859 [2])	14,26 0,0504 „	36,08 0,00736 „	631
1,3277 [2])	45,38 0,0504 „	25,11 0,00736 „	632
0,2027 [3])	18,57 0,0504 „	15,24 0,00736 „	634
0,3568 [4])	14,37 0,0504 „	21,79 0,00736 „	633
1,4384 [4])	48,78 0,0504 „	25,09 0,00736 „	633

[1]) Die Base aus Aconitum zuccarini, Nakai. [2]) Die Base aus A. manschuricum, Nakai. [3]) Die Base aus A. mokchangense, Nakai [4]) Die Base aus A. Majimai, Nakai, sp. nov.

Mol.-Gew.-Ber. $C_{34}H_{47}NO_{11}$ 645,4 $C_{33}H_{45}NO_{11}$ 631,4.

Mesaconitin hat, ebenso wie Japaconitin-A, Aconitin-A und Hypaconitin, 4 Methoxyl- und eine Methylimidgruppe. Diese wurden nach der Preglschen Methode bestimmt.

mg Subst.	mg AgJ für CH_3O	mg AgJ für CH_3N	Gef. CH_3O	Gef. CH_3N
6,112	9,071	1,861	19,61	3,77
7,569	11,037	2,257	19,27	3,69

Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11}$ 4 CH_3O 19,23 1 CH_3N 4,50
„ „ $C_{33}H_{45}NO_{11}$ „ 19,66 „ 4,60.

Digitized by Google

Benz-mesaconin.

Mesaconitin wurde, wie gewöhnlich, mit der 20fachen Menge Wasser, das eine äquivalente Menge gelöster Schwefelsäure enthielt, 12 Stunden lang gekocht. Die durch Ammoniak befreite Base wurde in HCl- und HBr-Salz übergeführt. *HCl-Salz*: Das Salz krystallisiert aus Wasser in Prismen mit 1 Mol. Wasser und zersetzt sich bei 255—257°.

$[\alpha]_D^4$ in wäßriger Lösung $-24{,}0°$.

$C_{31}H_{43}NO_{10}.HCl + H_2O$ Ber. H_2O 2,78 Gef. H_2O 2,77.
(107°, 25 mm, über P_2O_5).

5,915 mg Subst.: 12,489 mg CO_2, 3,821 mg H_2O.

$C_{32}H_{45}NO_{10}.HCl + H_2O$	Ber.	C 58,37	H 7,35
$C_{31}H_{43}NO_{10}.HCl + H_2O$	„	„ 57,78	„ ,720
	Gef.	„ 57,59	„ 7,23.

HBr-Salz: Das Salz krystallisiert aus Wasser in Prismen mit 3 Mol. Wasser und zersetzt sich bei 245—246°. $[\alpha]_D^4$ (in Wasser) $-21{,}8°$.

$C_{31}H_{43}NO_{10}.HBr + 3H_2O$ Ber. H_2O 7,46 Gef. H_2O 7,79.
(107°, 25 mm, über P_2O_5).

0,1478 g Subst.: 0,2782 g CO_2, 0,0931 g H_2O.

$C_{32}H_{45}NO_{10}.HBr + 3H_2O$	Ber.	C 52,01	H 7,10
$C_{31}H_{43}NO_{10}.HBr + 3H_2O$	„	„ 51,36	„ 6,96
	Gef.	„ 51,34	„ 7,07.

Mesaconin.

Für die weitere Verseifung von Mesaconitin erwärmte ich es kurze Zeit mit alkoholischem Kali, statt es wie bisher im Autoklav mit Wasser mehrere Stunden lang zu erhitzen. Näheres darüber folgt unten.

7,5 g Mesaconitin wurden in 180 ccm Alkohol gelöst und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben im Wasserstoffstrom gekocht. 22,2 ccm $^n/_1$-alkoholische Kalilösung, die dem doppelten Äquivalent des Alkaloid entsprechen, wurden dann innerhalb 15 Minuten mit einem Tropftrichter hineingetan und dann noch 30 Minuten lang gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. in Wasserstoffatmosphäre behandelte man den Rückstand mit Chloroform, in dem nur Mesaconin löslich ist. Dann

Digitized by Google

destilliert man die Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in verdünnte HCl und stellt ihn nach dem Schütteln der Lösung mit Äther in den Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Das HCl-Salz ist nicht leicht krystallisierbar. Als ich das im Exsiccator eingetrocknete Salz mit Aceton auskochte und die heiß filtrierte Lösung in der Eiskammer aufbewahrte, schieden sich einige schöne Krystalle an den Gefäßwandungen aus. Sie waren aber sehr hygroskopisch und konnten nicht herausgenommen werden.

Mesaconin wurde daher zur Identifizierung, wie gewöhnlich, durch Behandlung mit Acetylchlorid in das Tetracetylderivat verwandelt. Tetracetyl-mesaconin krystallisiert aus Alkohol in Prismen, die sich bei 228—229° zersetzen.

Pyro-mesaconitin.

Im siedenden Dimethylanilinbad zersetzt sich Mesaconitin unter Verlust von einem Molekül Essigsäure und wandelt sich in Pyro-mesaconitin um, das nicht krystallisierbar ist.

Pyro-mesaconitin-HBr-Salz: Die Base wurde in der äquivalenten Menge von 0,771 n-HBr gelöst und im Exsiccator unter Vakuum über konz. Schwefelsäure eingeengt. Da sich keine Krystalle ausschieden, wurde die Lösung darin eingetrocknet, worauf nach dem Lösen in heißem Alkohol das Salz beim Abkühlen in hexagonalen Prismen krystallisiert. Diese Base wurde früher Pyro-japaconitin-β genannt. Das so gereinigte HBr-Salz krystallisiert aus sehr konz. wäßriger Lösung. Dieses Verhalten wurde bisher übersehen. Es ist dagegen ziemlich schwer löslich in Alkohol; 1 g löst sich in etwa 50 ccm heißen Alkohols. Es sintert bei 222° und zersetzt sich bei 226°. $[\alpha]_D^{17^0}$ in wäßriger Lösung $-40{,}5^0$.[1])

Das Salz enthält $^1/_4$ Mol. Krystallwasser.

Ber. H_2O 1,36 Gef. H_2O 1,29 (107°, 25 mm, über P_2O_5).

---

[1]) Die früheren Angaben über Pyro-japaconitin-β HBr, $-68{,}4^0$ in Wasser gelöst, sind offenbar zu groß.

Digitized by Google

0,1486 g Subst.: 0,3071 g CO_2, 0,0924 g H_2O.

$C_{31}H_{41}NO_9.HBr.{}^1/_4H_2O$	Ber.	C 56,25	H 6,56
	Gef.	„ 56,36	„ 6,96.

Aurichlorid-doppelsalz: Dieses Salz krystallisiert aus Alkohol, zersetzt sich bei 180—181° und hat 1 Mol. Krystallwasser.

38,53 mg Subst. (anhydr.): 8,304 mg Au.

$C_{31}H_{41}NO_9.HCl.AuCl_3$ Ber. Au 21,64 Gef. Au 21,55.

Perchlorat: Dieses Salz ist ziemlich schwer löslich in Alkohol; zum Lösen von 1 g Salz braucht man etwa 400 ccm absoluten Alkohol; es krystallisiert daraus in Prismen. Zersetzungsp. 285—287°. Es hat kein Krystallwasser.

Pyro-mesaconitin-γ.

Pyro-mesaconitin-γ-bromhydrat: Bei der Umkrystallisation des rohen Pyro-mesaconitin-bromids konnten wir aus der alkoholischen Mutterlauge durch Zufügen von Äther und nach einigen Tagen langem Stehenlassen schöne Krystalle bekommen. Die Base dieses Salzes wurde früher Pyro-japaconitin-γ genannt und soll nun, um die alte Beziehung zu erhalten, *Pyro-mesaconitin-γ* heißen. Das einmal auskrystallisierte Salz läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und zersetzt sich bei 240—241°. $[\alpha]_D^4$ in Wasser gelöst — 102°. Im Gegensatz zum Salz des Pyro-mesaconitins löst sich das Salz der γ-Base in Alkohol sehr leicht. Also steht die Löslichkeit dieser beiden Bromide in Wasser und Alkohol im umgekehrten Verhältnis. Es wurde erst später die direkte Krystallisierbarkeit dieses γ-Salzes aus der mit HBr neutralisierten Lösung des thermisch gespaltenen Produkts gefunden. Bisher war diese Lösung zu schnell im Exsiccator über konz. Schwefelsäure eingetrocknet, und es blieb keine Zeit für das Auskrystallisieren des γ-Salzes.

$C_{31}H_{41}NO_9.HBr + 2H_2O$ Ber. H_2O 5,24 Gef. H_2O 5,4.
(107°, 25 mm, über P_2O_5).

0,1353 g Subst: 0,2687 g CO_2, 0,0867 g H_2O.

$C_{33}H_{43}NO_9.HBr + 2H_2O$	Ber.	C 54,68	H 6,89
$C_{31}H_{41}NO_9.HBr + 2H_2O$	„	„ 54,05	„ 6,74
	Gef.	„ 54,16	„ 7,17.

Digitized by Google

Goldchlorid-Doppelsalz: Zersetzt sich bei 193—194°; die frühere Angabe von 202° ist zu korrigieren.

Perchlorat: Zersetzt sich bei 245—247°.

Freie Base: 3 g Pyro-mesaconitin-γ-bromid wurden in wäßriger Lösung mit Ammoniak versetzt und die befreite Base in Äther aufgenommen. Beim Einengen des Lösungsmittels schieden sich prismatische Krystalle aus. An der Luft verlieren sie den Krystalläther. Zersetzungsp. 169 bis 170°. $[\alpha]_D^{17}$ in Alkohol — 107°. Durch Kochen der freien Base in Chloroform wird die Lösung allmählich gelb, durch weiteres Kochen unter Zusatz von Tierkohle färbt sie sich orange.[1])

Die Verbrennungen wurden mit der bei 36° über P_2O_5 unter 25 mm getrockneten Substanz ausgeführt.

0,1312, 0,1543 g Subst.: 0,3130, 0,3689 g CO_2, 0,0851, 0,1027 g H_2O.

$C_{32}H_{43}NO_9$	Ber.	C 65,60	H 7,41	
$C_{31}H_{41}NO_9$	„	„ 65,11	„ 7,23	
	Gef.	„ 65,06, 65,20	„ 7,26, 7,45.	

Mol.-Gew. Subst. g	HCl (0,0504 n) ccm	$Ba(OH)_2$ (0,00736 n) ccm	Mol.-Gew. Gef.
0,4934	18,45	10,24	577
0,3009	13,06	18,08	573
0,2064	7,74	4,27	575
0,1660	6,94	8,21	574

Mol.-Gew. (Ber.) $C_{32}H_{43}NO_9$ 585,4, $C_{31}H_{41}NO_9$ 571,3.

Oxonitin.

Mit Kaliumpermanganat in Aceton in üblicher Weise oxydiert, ergaben 10 g Mesaconitin 6,2 g Oxonitin, das sich bei 282° zersetzt. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform — 41,7°.

Gründliche Reinigung[2]) von Mesaconitin.

55 g Mesaconitin aus A. mandschuricum, das in gewöhnlicher Weise gereinigt war, wurde in das Perchlorat übergeführt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die daraus durch Ammoniak frei gemachte Base wurde dann ins Goldchlorid-Doppelsalz verwandelt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Das Doppelsalz wog 32 g

[1]) Andere Pyrobasen, wie z. B. Pyro-hypaconitin, färben sich durch gleiche Behandlung nicht.

[2]) Vgl. die nächstfolgende Abhandlung.

Digitized by Google

und zersetzte sich bei 224—226°. Die daraus in gewöhnlicher Weise befreite Base wog 17,3 g, die dann aus 35 Teilen Methylalkohol umkrystallisiert wurde, wobei zuerst 10,5 g und dann nach Einengen noch 3,2 g und 1,2 g nacheinander auskrystallisierten. Der Zersetzungspunkt dieses Produkts liegt bei 208—209°; in den anderen physikalischen Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse und der Mol.-Gew.-Bestimmung zeigte es keine Unterschiede zu denen vor der eingehenden Reinigung.

0,1512 g Subst.: 0,3471 g CO_2, 0,0956 g H_2O.

$C_{33}H_{45}NO_{11}$ Ber. C 62,72 H 7,18
Gef. „ 62,61 „ 7,08.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 1,0464 g Subst.: HCl (0,0504 n) 37,85 ccm, $Ba(OH)_2$ (0,00736 n) 34,06 „

Mol.-Gew. Ber. 631,4 Gef. 632.

Die pyrogenetische Spaltung von gründlich gereinigtem Mesaconitin.

6,2 g gründlich gereinigtes Mesaconitin wurden in gewöhnlicher Weise pyrogenetisch gespalten und das Produkt mit der äquivalenten Menge HBr (0,771 n) neutralisiert. Nach Stehenlassen über Nacht schieden sich reichlich Krystalle aus, und eine noch größere Menge davon bekam man durch Einengen der Mutterlauge im Exsiccator. Die gesamten Krystalle wogen 2,4 g. Aus Wasser umkrystallisiert, wurde 1,7 g bei 241—242° sich zersetzender Substanz erhalten. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit denen von Pyro-mesaconitin-γ-HBr überein. Dieses Salz wurde bisher aus der alkoholischen Mutterlauge des zuerst ausgeschiedenen Pyro-mesaconitin-Salzes durch Zusatz von Äther isoliert. Daß es diesmal zuerst aus wäßriger Lösung auskrystallisierte, hängt aber nicht lediglich von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab. Nach wiederholten Versuchen mit gewöhnlichem, nicht so stark gereinigtem Mesaconitin konnten wir auch nach einer Nacht Stehenlassen der wäßrigen Lösung des mit HBr neutralisierten, pyrogenetisch gespaltenen Produkts über konz. Schwefelsäure, das Salz der γ-Verbindung krystallinisch gewinnen. Nur seine Menge scheint etwas kleiner zu sein. Bisher ist die Lösung zu schnell nach dem Neutralisieren im Exsiccator eingeengt worden; deshalb hatte das γ-Salz keine Zeit, um auszukrystallisieren.

Die von 2,4 g γ-Salz abfiltrierte Mutterlauge wurde im Exsiccator bis zum Trocknen eingeengt und mit 20 ccm Alkohol gekocht, wobei ein Teil des Pyro-mesaconitin-HBr-Salzes ungelöst blieb, während das zurückgebliebene γ-Salz gelöst wurde. Nach dem Abkühlen filtriert, bekam man 1,4 g Pyromesaconitin-HBr-Salz. Umkrystallisiert aus Alkohol, schied 1,1 g davon aus. Zersetzungsp. 213—215°. Durch Bearbeiten der verschiedenen Mutterlaugen habe ich noch weitere 0,5 g dieses Salzes erhalten. Es zeigt $[\alpha]_D^{15,5} = -37,8°$ in wäßriger Lösung.

Digitized by Google

Über die Identität von Aconitin-A, Japaconitin-A und Japaconitin-A_2;

von *Rikō Majima* und *Shin-ichi Morio.*

(VII. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide.)

Durch die Erkenntnis und Benennung von Japaconitin-B_1, -C und C_1 als Hypaconitin[1]) und von Japaconitin-A_1 und -B als Mesaconitin[1]) vereinfachte sich die Erkenntnis der Aconitumalkaloide ziemlich stark. Aber das Verhältnis zwischen Japaconitin-A[2]), -A_2 und Aconitin-A[3]), die einander ziemlich nahestehende Eigenschaften zeigen, bleibt noch klarzustellen.

Bei näherer Untersuchung des von Jesaconitin begleiteten Japaconitins-A_2, das, wie schon mitgeteilt[4]), aus in Hokkaido wachsenden Aconitumarten entdeckt worden war, wurden trotz seiner dem Aconitin-A ganz nahestehenden Eigenschaften doch kleine Unterschiede gefunden. Dabei ist sehr bemerkenswert, daß durch thermische Zersetzung von Japaconitin-A_2 nur Pyraconitin-α, bei der gleichen Reaktion von Aconitin-A daneben noch Pyraconitin-β isoliert wurde. Es liegt der Gedanke nahe, daß Japaconitin-A_2, das nur von dem in Äther ziemlich leicht löslichen und nicht krystallisierbaren Jesaconitin begleitet ist, wegen seiner äußerst geringen Neigung zur Bildung von Mischkrystallen am leichtesten gereinigt werden kann. Die leichte Löslichkeit in Wasser und die Nichtkrystallisierbarkeit des Jesaconitin-bromids dürften auch bei der Reinigung von Japaconitin-A_2 sehr günstig wirken. Folglich muß, wenn Japaconitin-A_2 und Aconitin-A identisch sind, jenes in viel reinerer Form als dieses erhalten werden. Die ausschließliche Bildung von Pyraconitin α aus Japaconitin-A_2 scheint auch dafür zu sprechen.

[1]) Siehe die voranstehenden Mitteilungen.
[2]) B. 57, 1461 (1924).
[3]) B. 57, 1467 (1924).
[4]) B. 57, 1472 (1924).

Digitized by Google

		Kryst. Wasser			Zersetzungsp.			$[\alpha]_D$		
		JA_2	JA	AA	JA_2	JA	AA	JA_2	JA	AA*)
Japaconitin Aconitin	Base	$3^1/_2$	$3^1/_2$		202—203°	202—203°	202—203°	+ 18,7°	+ 20,7°	+ 18,1°
	HCl-Salz	$3^1/_2$	$3^1/_2$		164—165°	165—166°			− 31,3°	
	HBr „	$1^1/_2$			172—173°	172—173°	172—173°		− 27,7°	
	Au. dpl.	$1^1/_2$	1		150—151°	159—160°	151—152°			
	$HClO_4$				215—222°	215—220°	212—222°	− 18,9°		
Japbenzaconin Benzaconin	HCl-Salz	2	2	2	215—216°	215—216°	214°	− 20,7°	− 29,8°	− 30,2°
	HBr „	2		2	250—270°		260—272°			
Japaconin Aconin	HCl-Salz	2	$^1/_2$	2	169—170°	173°	169—170°	− 3,4°		− 3,5°
	Tetracetyl-Verb.				241—242°	235—236°	241—242°		− 28,9°	
Base					103—106°			+ 8°		
HBr-Salz					271°	272°	271°	− 42°	− 43,5°	− 42,7°
Au dpl.-Salz			$^1/_2$	$^1/_2$	140—142°	143°	143—144°			
$HClO_4$-Salz					254—255°	252—254°	255—256°			
Pyrojapaconitin-ϱ-Pyraconitin-β	HBr-Salz		2	3		226°	207—208°			
	Au. dpl.-Salz		1			176—177°	191—192°		− 68,4°	− 39,2°
	$HClO_4$-Salz			1		286°	282—283°			
Oxonitin					282°	282°	282°	− 41,2°	− 41,9°	− 41,3°

*) JA_2 = Japaconitin-A_2, JA = Japaconitin-A, AA = Aconitin-A.

Digitized by Google

Wenn diese Folgerung wirklich zuträfe, könnte man noch weitergehen und den Unterschied von Japaconitin-A und Aconitin-A in Frage stellen. Da, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, der hauptsächliche Unterschied der beiden Alkaloide in den verschiedenen Eigenschaften des Pyraconitins-β und des Pyro-japaconitins-β liegt, könnten Aconitin-A und Japaconitin-A wesentlich aus denselben Alkaloiden bestehen und nur etwa im Mengenverhältnis der in den Mischkrystallen enthaltenen Nebenalkaloide voneinander verschieden sein.

Tatsächlich konnten wir durch die im Versuchsteil beschriebene, gründliche, ganz erschöpfende Reinigung Japaconitin-A und Aconitin-A in einheitlicher, reinerer Form gewinnen. Die Krystallform und andere physikalische Eigenschaften der beiden so gereinigten Alkaloide und ihrer Salze stimmen in jeder Beziehung mit denen von Japaconitin-A_2 überein, und vor allem geben die beiden reinen Alkaloide bei der thermischen Zersetzung genau so viel Pyraconitin-α wie Japaconitin-A_2. Damit sind nun Japaconitin-A und Aconitin-A als etwas unreinere Formen von Japaconitin-A_2 einwandfrei erwiesen. Wir schlagen vor, für diese Alkaloide den altbekannten Namen „Aconitin" beizubehalten und den Namen „Japaconitin" aufzugeben. Von den bisherigen drei Alkaloiden Japaconitin-A, -A_2 und Aconitin-A bleibt nur das eine Aconitin übrig.

Die als Mischkrystalle hartnäckig im sogenannten Japaconitin-A und Aconitin-A enthaltenen Basen sind höchstwahrscheinlich Mesaconitin und Hypaconitin, die je nach dem Ausgangsmaterial und dem Reinheitsgrad in verschiedenem Mengenverhältnis vorhanden sind. Was die japanischen Aconitum-alkaloide betrifft, so sind diese schon erkannt, da aus Japaconitin-A neben etwas unreinem Pyraconitin (= früherem Pyraconitin-α) noch Pyromesaconitin (= früherem Pyraconitin-β) gewonnen wurde.

Neuerdings konnten wir durch nähere Untersuchung des Aconitins-C[1]), eines von uns isolierten Nebenalkaloids

[1]) B. 57, 1468 (1924).

Digitized by Google

von Aconitin-A, feststellen, daß es auch hauptsächlich aus Mesaconitin und Hypaconitin besteht. Deshalb könnte das aus Aconitin-A neben etwas unreinem Pyraconitin-α erhaltene Pyraconitin-γ vielleicht eine Mischung von Pyro-mesaconitin und Pyro-hypaconitin sein.

Endlich untersuchten wir die drei erst von Dunstan[1]) beobachteten Modifikationen von Aconitin-goldchlorid-Doppelsalz und konnten im wesentlichen seine Beobachtungen bestätigen.

Versuche.

Alleinige Bildung von Pyraconitin-α bei der thermischen Zersetzung von Japaconitin-A_2.

9 g Japaconitin-A_2 wurden in gewöhnlicher Weise im Dimethylanilin-Bad erhitzt und die unter Zersetzung gebildete Base ins HBr-Salz übergeführt. Die von dem auskrystallisierten Pyraconitin-α-bromid abfiltrierte Lösung wurde bis zum Trocknen im Exsiccator aufbewahrt. Der etwa 1,7 g betragende Rückstand krystallisierte weder in Alkohollösung, noch bei Zusatz von Äther. Goldchlorid-Doppelsalz und Perchlorat krystallisierten auch nicht. Das letztere löst sich in heißem Wasser und das aus ihm beim Abkühlen sich ausscheidende amorphe Salz zersetzt sich bei 154—160°. Also ließ sich die Bildung von Pyraconitin-β nicht nachweisen, während es sich bei Aconitin-A im Verhältnis von etwa $^1/_3$ des Pyraconitins-α bildete.

Reindarstellung von Japaconitin-A.

52 g dieser bereits aus Methylalkohol umkrystallisierten Base wurden nochmals ins Bromid übergeführt, dieses wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen 40 g wurden in wäßriger Lösung mit Natriumperchlorat versetzt, wobei sich das Perchlorat ausschied, das nach dem Trocknen 40,7 g wog. Bei einmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol, wozu etwa 17 ccm siedenden Alkohols für je 1 g Salz nötig waren, erhielt man 36 g Perchlorat. Dieses Salz wurde dann in Wasser suspendiert, mit einem Überschuß von verdünntem Ammoniak versetzt und die frei gemachte Base mit Chloroform aus-

[1]) Soc. **63**, 994 (1893).

Digitized by Google

geschüttelt. Der durch Abdestillieren des Lösungsmittels, erst bei gewöhnlichem, zuletzt bei vermindertem Druck, erhaltene Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Goldchlorid-Doppelsalz wurde filtriert, getrocknet und dreimal aus Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei zweimal 200 ccm, zuletzt 150 ccm Lösungsmittel gebraucht wurden. Obwohl das Goldchlorid-Doppelsalz in einer ganz kleinen Menge Alkohol löslich ist, zieht man für die Umkrystallisation etwas verdünntere Lösungen vor, da sonst das Salz sich zuerst ölig ausscheidet. Auf diese Weise bekamen wir 39 g Goldchlorid-Doppelsalz. Dieses Salz wurde dann in 500 ccm Wasser, das 25 ccm 2n-Salzsäure gelöst enthielt, suspendiert, Schwefelwasserstoff durchgeleitet und vom gebildeten Goldsulfid abfiltriert. Dem durch Einleiten von Luft von dem gelösten Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat setzte man verdünnten Ammoniak zu. Dadurch wurden 19,5 g Base erhalten. Durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff des in angesäuertem Wasser suspendierten, vorher gut zerriebenen Goldsulfids bekamen wir noch 0,5 g Base. Zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, ergab sich etwa 16 g reine Base (zuerst 4,9 g, dann aus der Mutterlauge als zweite bis vierte Ausbeute 11,5 g).

Reindarstellung von Aconitin-A.

30 g krystallisiertes Aconitin aus Aconitum Napellus, das von E. Merck gekauft war, wurden in sein Bromid übergeführt, dreimal aus Wasser umkrystallisiert und dann das erhaltene, aus Wasser leicht krystallisierbare Aconitin-A-bromid wie im Fall von Japaconitin-A weiter in Perchlorat und Goldchlorid-Doppelsalz verwandelt. Die zuletzt vom Goldchlorid-Doppelsalz freigemachte Base wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Diese Behandlung wurde genau parallel der bei Japaconitin-A ausgeführt, und wir konnten, wie folgende Tabelle zeigt, beiujeder Zwischenstufe und in der zuletzt gebildeten reinen Base fast keinen Unterschied zwischen Aconitin und Japaconitin beobachten.

	HBr-Salz Zers.-P.	Perchlorat		Gold-doppelsalz Schmelz-punkt[1])	Freie Base	
		Zers.-P.	1 g löst sich in siedendem Äthyl-A.		Zers.-P.	1 g löst sich in siedendem Methyl-A.
Japaconitin-A	172—173°	215—222°	etwa 17 ccm	157—158°	202—203°	etwa 7,5 ccm
Aconitin-A	172—173°	215—222°	„ 16 „	157—158°	202—203°	„ 7—8 „

Das Mol.-Gewicht wurde wie bei Mesaconitin und Hypaconitin mit Jodeosin als Indicator titrimetrisch bestimmt.

[1]) Der in unseren früheren Mitteilungen angegebene „Zers.-Punkt" der Golddoppelchloride von Japaconitin-A, A_2 und Aconitin-A ist als „Schmelzpunkt" zu korrigieren.

Digitized by Google

Subst.	HCl		$Ba(OH)_2$		Mol.-Gew. gef.
1,4913 g	47,56 ccm	0,0504	10,99 ccm	0,00736	644
0,3184 g	14,65 ccm	0,0504	33,26 ccm	0,00736	645

Ber. Mol.-Gew. $C_{34}H_{47}NO_{11}$ 645,4.

Aconitin enthält 4 Methoxyl- und 1 Methylimidgruppe.

			Gef.	
Subst.	AgJ für CH_3O	AgJ für CH_3N	CH_3O	CH_3N
6,547 mg	9,591 mg	—	19,36	—
11,909 mg	—	3,378	—	1,82

Ber. $C_{34}H_{47}NO_{11}$ $4CH_3O$ 19,23 CH_3N 4,50.

Auch bei der krystallographischen Untersuchung wurden diese beiden Basen identisch befunden.[1])

Thermische Zersetzung des gereinigten Japaconitin-A.

Aus 3,07 g des, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, gründlich gereinigten Japaconitin-A konnten wir durch Erhitzen und darauf folgende übliche Bearbeitung etwa 2,5 g Pyraconitin-α-bromid bekommen. Der Zersetzungspunkt ist 271—272°. Nach dem Eintrocknen der Mutterlauge im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure blieb etwa 0,7 g amorphes Salz zurück, das, in das Perchlorat verwandelt und aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert, etwa 0,15 g prismatische Krystalle vom Zersetzungsp. 153 bis 154° gab.

Thermische Zersetzung des gereinigten Aconitin-A.

Aus 3 g des gründlich gereinigten Aconitin-A wurden nach ganz gleicher Behandlung etwa 2,55 g Pyraconitin-α-bromid erhalten. Seine Löslichkeit und sein Zersetzungspunkt (271—272°) stimmten mit denen der aus Japaconitin-A gebildeten, entsprechenden Substanz überein. Aus der Mutterlauge konnte als Perchlorat etwa 0,6 g Substanz gewonnen werden, die, in gleicher Weise umkrystallisiert, etwa 0,2 g bei 153—154° sich zersetzende Krystalle lieferte.

[1]) Vgl. die nächste VIII. Mitteilung.

Digitized by Google

Diese Verbindung ist mit der aus Japaconitin-A abgeleiteten identisch.

Isolierung von Mesaconitin und Hypaconitin aus Aconitin-C.

300 g von E. Merck bezogenes Aconitin aus Aconitum Napellus wurden in das Bromid übergeführt, wobei Aconitin-A-bromid auskrystallisierte. Die von diesen Krystallen abfiltrierte Mutterlauge wurde über konz. Schwefelsäure unter vermindertem Druck eingeengt und wiederholt von den ausgeschiedenen Krystallen des HBr-Salzes getrennt. Auf diese Weise konnten wir aus der Mutterlauge nacheinander etwas unreines Aconitin-A-Salz bekommen. Die zuletzt übrigbleibende, auf keine Weise krystallisierbare Mutterlauge wurde im gleichen Exsiccator bis zum Eintrocknen behalten und wog etwa 50 g (1). Dies wurde früher schlechthin als Aconitin-C-bromid bezeichnet.[1]) Der Rückstand (1) wurde in Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, worauf nach Stehenlassen 19 g Krystalle (A) sich ausschieden. Die Mutterlauge (B) bestand hauptsächlich aus Hypaconitin, die Krystalle dagegen meistens aus Mesaconitin.

Mesaconitin. Für die weitere Reinigung benutzten wir den großen Unterschied in der Löslichkeit der Perchlorate von Mesaconitin und Hypaconitin in Alkohol. 19 g Krystalle (A) des Bromids wurden in wäßriger Lösung mit Natriumperchlorat-Lösung umgesetzt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Schließlich erhielten wir auf diese Weise etwa 6,5 g einer mit Mesaconitin-perchlorat übereinstimmenden Substanz. Sie zersetzte sich bei 217—225° und besaß $[\alpha]_D^{15} = -15{,}3°$ in Methylalkohol.

Um die freie Base zu bekommen, schüttelte man das Perchlorat mit Chloroform und Ammoniak und dampfte die Chloroformlösung ein. Die zurückgebliebene Substanz wog 5,9 g und zersetzte sich nach dem Umkrystallisieren aus

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Methylalkohol bei 208—209°. $[\alpha]_D^3$ in Chloroform + 26,2°. Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung gaben auch gut mit *Mesaconitin* übereinstimmende Werte.

0,1593 g Subst.: 0,3666 g CO_2, 0,1039 g H_2O.

$C_{33}H_{45}NO_{11}$	Ber.	C 62,72	H 7,18
	Gef.	„ 62,76	„ 7,30.

Mol.-Gew.-Bestimmung: Subst.: 0,2008 g, 8,55 ccm HCl (0,0504 N), 15,20 ccm $Ba(OH)_2$ (0,00736 N).

$C_{33}H_{45}NO_{11}$ Mol.-Gew. Ber. 631,4 Gef. 630.

Aurichlorid-doppelsalz, in gewöhnlicher Weise dargestellt, zersetzt sich bei 224—226°.

16,719 mg Subst.: 3,398 mg Au.

$C_{33}H_{45}NO_{11}.HClAuCl_3$ Ber. Au 20,30 Gef. Au 20,32.

Hypaconitin. Aus dem in der Mutterlauge (B) enthaltenen Salz wurde die Base frei gemacht und das 18 g wiegende Alkaloid aus 180 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen schieden sich 9,5 g Krystalle und durch weiteres Einengen noch 3,5 g aus. Diese beiden Teile wurden vereinigt und in das Bromid verwandelt; dieses in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Das auskrystallisierende Salz wurde in das Perchlorat übergeführt und dies wieder durch Lösen in Alkohol und Zufügen von Äther zweimal umkrystallisiert. So gereinigt, zeigte das Salz mit dem Hypaconitin-perchlorat übereinstimmende Eigenschaften; z. B. zersetzt es sich bei 178 bis 180°, enthält $1^1/_2$ Mol H_2O und besitzt $[\alpha]_D^{16}$ in Äthylalkohol = — 7,2°.

Aus 4,6 g Perchlorat wurden 3,9 g freie Base gewonnen. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zersetzt sie sich bei 107,5—198,5°. $[\alpha]_D^{16}$ in Chloroformlösung + 23,9°. Die Analyse und die Mol.-Gew. Bestimmung gaben auch mit Hypaconitin übereinstimmende Werte.

0,1568 g Subst.: 0,3682 g CO_2, 0,1021 g H_2O.

$C_{33}H_{45}NO_{10}$	Ber.	C 64,35	H 7,37
	Gef.	„ 64,04	„ 7,29.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,2087 g Subst.: 8,82 ccm, 0,0504 n-HCl, 14,79 ccm 0,00736 n-$Ba(OH)_2$.

$C_{33}H_{45}NO_{10}$ Mol.-Gew. Ber. 615,4 Gef. 622.

Digitized by Google

Das *Bromhydrat*, aus Alkohol umkrystallisiert, enthielt $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser und zeigt in Wasser $[\alpha]_D^3 = 21{,}3^0$.

Das *Goldchlorid-Doppelsalz* krystallisiert aus absolutem Alkohol in Prismen mit dem Zersetzungsp. 245—247°.

24,706 mg Subst.: 5,091 mg Au.

$C_{33}H_{45}NO_{10}.HCl-AuCl_3$ Ber. Au 20,64 Gef. Au 20,61.

Über die verschiedenen Modifikationen von Aconitin-Goldchlorid-Doppelsalz.

Durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln hatten Dunsten und Jowett zuerst drei bei verschiedenen Temperaturen schmelzende Aconitin-Golddoppelchloride[1]) (Schmelzp. α 135°, β 152° und γ 176°) und zwei Japaconitin-Golddoppelchloride[2]) (Schmelzp. α 231°, β 152°) erhalten. Bisher beobachteten wir lediglich den Schmelzpunkt der nur aus absolutem oder 95 Proc. Alkohol umkrystallisierten Substanz.

Nun wurde das Verhalten unseres reinen Aconitins in dieser Beziehung eingehend nachgeprüft. Dabei konnten wir aus reinem, entweder aus gereinigtem Aconitin-A oder aus gereinigtem Japaconitin-A stammenden Aconitin immer drei Modifikationen mit den Schmelzp. 138—140°, 157—158° und 177° bekommen. Eine Modifikation mit dem Zersetzungsp. 231° konnten wir niemals nachweisen. Wahrscheinlich dürfte dieses Doppelsalz aus dem im unreinen Japaconitin sich findenden Mesaconitin oder Hypaconitin herrühren, wofür die Beschreibung von Makoshi[3]) spricht, der das bei 231° schmelzende Salz zuerst aus Alkohol und das sich bei 151° zersetzende Salz dann aus der alkoholischen Mutterlauge erhalten hatte.

β-Modifikation: Das aus absolutem oder 95 Proc. Alkohol umkrystallisierte und einige Stunden bei 110—120° getrocknete, gewöhnliche Goldchlorid-Doppelsalz schmilzt bei 157—158°. Es wurde nach Dunstan β-Modifikation genannt.

α-Modifikation: Die durch Lösen der β-Modifikation in Aceton und durch Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Krystalle schmelzen nach dem Trocknen (2 Stunden bei 110°) unter Schäumen bei 138 bis

[1]) Soc. **63**, 994 (1893). [2]) Soc. 77, 53 (1900).
[3]) Ar. **247**, 275 (1909).

Digitized by Google

140°. Aus Alkohol bzw. Chloroform und Äther umkrystallisiert, geht die α-Modifikation in β- bzw. γ- über.

Nach Freund, Beck und Schulze[1]) soll diese Substanz 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Da aber 3 Mol. Wasser (= 54) einem Mol Aceton (= 58) nahe liegen, versuchten wir mit etwa 1,4 g im Toluolbad getrockneter α-Modifikation, ob hier keine Verwechslung vorliege. Das in kleinem Reagenzglas durch Eintauchen ins Paraffinbad von 150° unter Schäumen geschmolzene Salz gab Acetongeruch von sich, und das nach dem Erkalten zugegebene Waschwasser zeigte starke Jodoformreaktion.

0,1542 g Subst.: 0,0081 g Aceton (etwa 10 Stunden im Xylolbad, 25 mm, über P_2O_5).

$C_{34}H_{47}NO_{11}HAuCl_4.CH_3COCH_3$ Ber. Aceton 5,56
Gef. „ 5,25.

γ-Modifikation: Die durch Lösen der β-Modifikation in Chloroform durch Zusatz von Äther langsam ausgeschiedenen Krystalle sintern nach dem Trocknen (2 Stunden bei 120°) gegen 155° und schmelzen bei 177°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bzw. Aceton gingen diese γ-Salze in die β- bzw. in die α-Modifikation über.

Zusammenfassende Bemerkungen über die Natur der Aconitum-Alkaloide;

von *Rikō Majima* und *Shin-ichi Morio.*

Mit 3 Figuren im Text.

(VIII. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide.)

Aconitin ist eins der seit ziemlich langer Zeit bekannten Alkaloide. Schon 1820 entdeckte es Peschier aus den Blättern von Aconitum Napellus[2]), 1833 isolierten es Geiger und Hesse[3]) gleichfalls aus den Blättern, dann erhielt es 1839 J. Morson[4]) aus den Wurzeln

---

[1]) Freund u. Beck, B. 27, 725 (1894); Schulze, Ar. 244, 171 (1906).

[2]) Trommsdorffs N. Journ. d. Pharm. 5, St. I, 93.

[3]) A. 7, 276 (1833). [4]) Poggend. Annalen 6, 175.

Digitized by Google

und zwar zum ersten Male in krystallisiertem Zustand. 1850 gab von Planta[1]) für die Zusammensetzung des Aconitins $C_{30}H_{47}NO_7$ an. 1871 fand Duquesnel[2]) $C_{27}H_{40}NO_{10}$ für die Zusammensetzung seines aus französischen Knollen erhaltenen Aconitins. Ein wesentlicher Fortschritt in der Chemie des Aconitins erfolgte seit 1877 durch die Untersuchung von Wright[3]), der für die Reinigung zuerst das Bromhydrat des Alkaloids gebrauchte und der Base die Formel $C_{33}O_{43}NO_{12}$ gab, ihre hydrolytische Spaltung studierte und unter den Spaltungsprodukten Benzoesäure und Aconin fand. Seit 1891 arbeiteten Dunstan und seine Schüler[4]) auch eifrig über Aconitin. Sie gaben dafür die etwas veränderte Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ an und fanden sowohl durch hydrolytische als auch thermische Spaltung die Bildung von Essigsäure und die gleichzeitige Bildung von Benzaconin bzw. Pyraconitin.

1894 wurde zuerst von Freund und Beck[5]) für die Mol.-Formel des Aconitins $C_{34}H_{47}NO_{11}$ angegeben. Seitdem wurde diese Freundsche Formel von H. Schulze[6]) und auch von uns[7]) als richtig bestätigt.

Alkaloide aus japanischen Aconitknollen wurden zuerst 1877 von Paul und Kingzett[8]) untersucht und die Formel $C_{29}H_{43}NO_9$ dafür angegeben. Wright und Luff[9]) schlugen für diese Substanz — Japaconitin — die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$ vor und betrachteten es als das Anhydrid einer Base $C_{33}H_{47}NO_{13}$. Dunstan und Read[10]) gaben als Formel von Japaconitin $C_{34}H_{49}NO_{11}$ an und glaubten daher, daß es von Aconitin verschieden ist.

Es gab aber auch andere Forscher, die Japaconitin und Aconitin für identisch hielten. 1885 meinte Mandelin[11]) auf Grund vergleichender chemischer und pharmakologischer Untersuchungen, daß Japaconitin mit Aconitin identisch sei. Lubbe[12]), der für diese beiden Alkaloide die gleiche Formel $C_{33}H_{44}NO_{12}$ angab, hielt diese beiden Substanzen auch für identisch. 1894 untersuchten Freund und Beck[13]) auch Japaconitin und gelangten zu der gleichen Ansicht wie Mandelin und Lubbe. Aber aus verschiedenen Gründen, wie z. B. infolge der Unsicherheit über den Ursprung der untersuchten Alkaloide, sind diese Resultate nicht sehr beweiskräftig.

---

[1]) A. **74**, 247 (1850). [2]) A. **160**, 341 (1871).

[3]) B. 8, 1466 (1875); **9**, 1803 (1876); Soc. **31**, 143 (1877); **33**, 338 (1878).

[4]) Soc. **59**, 271 (1891); **61**, 385, 395 (1892); **63**, 994 (1893); **65**, 174 (1894).

[5]) B. **27**, 433, 720 (1894). [6]) Ar. **244**, 169 (1906).

[7]) B. **57**, 1467 (1924).

[8]) Pharm. Journ. et Transact. **1877**, 172.

[9]) Soc. **35**, 387 (1877). [10]) Soc. **77**, 49 (1900).

[11]) Ar. **23**, 162 (1885). [12]) C. **1890**, (2), 148.

[13]) B. **27**, 723 (1894).

Digitized by Google

1909 hatte K. Makoshi[1]) ein aus Kusauzu-Knollen in Hondo (Japan) isoliertes Japaconitin untersucht und dabei gefunden, daß Japaconitin, im Einklang mit den diesbezüglichen Angaben von Dunstan und Read, keineswegs identisch ist mit dem Aconitin der Knollen von Aconitum Napellus. Die aus beiden Basen ermittelten analytischen Daten zeigen jedoch auffällige Übereinstimmung, so daß man sie hiernach für Isomere halten konnte. 1913 glaubte Schulze[2]), diese Makoshische Behauptung bestätigen zu können, da er aus Aconitin und Japaconitin durch thermische Spaltung dasselbe Pyraconitin erhielt.

Als wir unsere Untersuchung über Japaconitin begannen, war die Sachlage so, wie eben in aller Kürze beschrieben worden. Wir wollten zuerst die chemische Konstitution des Aconitins erforschen. Aber wir begegneten von Anfang an unerwarteten Schwierigkeiten, insofern als unser Japaconitin hier und da in kleinen Einzelheiten mit den Angaben anderer Forscher nicht übereinstimmte. In der Hoffnung, vielleicht ein mit den Angaben früherer Autoren übereinstimmendes Japaconitin zu finden, haben wir zuerst insgesamt 10 Arten[3]) von Aconitumpflanzen in Japan untersucht.

Aber wider Erwarten konnten wir kein genau mit den alten Angaben übereinstimmendes Japaconitin finden. Vielmehr erwies sich das aus Äther krystallisierbare Alkaloid aus solchen untersuchten Aconitumpflanzen meist als nicht einheitlich, da es durch fraktionierte Fällung und durch den Unterschied in der Löslichkeit der Bromide getrennt werden konnte. In unseren früheren Mitteilungen[4]) wurden diese verschiedenen Alkaloide, außer Jesaconitin, sämtlich als Isomere beschrieben und vorläufig als Japaconitin-A, -A_1, -A_2, -B, -B_1, -C und -C_1 bezeichnet. Zu diesem Schluß wurden wir, in Anlehnung an die Ergebnisse von Makoshi[5]) und Schulze[6]), geführt, wozu noch die meist durch mangelndes Material verursachte, ungenügende Genauigkeit der Beobachtung hinzukam. Später wurden noch mehr als 6 Arten von Aconitumpflanzen, die nicht nur in Japan selbst, sondern auch in Korea, der Mandschurei und in

[1]) Ar. 247, 248 (1909). [2]) Ar. 251, 453 (1913).
[3]) B. 57, 1461, Tab. I, 1474 (1924). [4]) Ebenda.
[5]) a. a. O. [6]) a. a. O.

Digitized by Google

China wachsen, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.[1]) Glücklicherweise konnten wir dabei das bisher ziemlich schwer zugänglich gewesene Japaconitin-A_1, -B_1, -C und -C_1 reichlich und oft sogar in ziemlich reiner Form erhalten. Es ist bemerkenwert, daß wir dabei kein neues Isomeres mehr finden konnten.

Es wurde auch von Anfang an ohne weiteres bemerkt, daß die sieben Isomeren sich in drei Gruppen klassifizieren lassen[2]), nämlich in 1. Japaconitin-A und -A_2, 2. Japaconitin-A_1 und -B und 3. Japaconitin-B_1, -C und -C_1. Die zu den einzelnen Gruppen gehörenden Substanzen und ihre Derivate stehen sich ziemlich nahe, zeigen aber doch in einigen Einzelheiten unverkennbare Unterschiede. Es ist möglich, daß hier entweder Stereoisomere oder schwer trennbare Mischkrystalle vorliegen. Wir hielten früher den ersten Fall für wahrscheinlicher. Aber nunmehr sehen wir uns durch eingehendere Untersuchungen mit Hilfe des neu erhaltenen, reichlichen Materials gezwungen, diese Annahme zu verwerfen und den zweiten Fall anzunehmen.

Wie in den früheren Mitteilungen eingehend dargelegt, wurden die zu Gruppe (1) gehörenden, früher mit Japaconitin-A und -A_2 bezeichneten Alkaloide und auch die früher mit Aconitin-A bezeichnete Base nach gründlicher Reinigung als identisch nachgewiesen und für sie der alte Name „Aconitin" beibehalten.[3]) Die der Gruppe (2) angehörenden Japaconitin-A_1 und -B wurden auch als identisch, aber als in verschiedenen Eigenschaften deutlich vom Aconitin abweichend erkannt und daher als neues Alkaloid „*Mesaconitin*" aufgefaßt.[4]) Mesaconitin scheint ein etwas kleineres Molekulargewicht als Aconitin zu haben. Obwohl darüber noch einige Unsicherheit besteht, schlugen wir mit allem Vorbehalt eine um CH_2-ärmere Formel $C_{33}H_{45}NO_{11}$

---

[1]) Siehe unsere vorangehende V. u. VI. Mitteilung.

[2]) B. 57, 1462 (1924), Tab. II, 1, 76; vgl. auch unsere V., VI. und VII. Mitteilung.

[3]) Vgl. unsere VII. Mitteilung.

[4]) Siehe unsere VI. Mitteilung.

Digitized by Google

für Mesaconitin vor. Endlich wurden auch die zur Gruppe (3) gehörenden Japaconitin-B_1, -C und -C_1 als identisch nachgewiesen, aber in ihrer Zusammensetzung als von Aconitin und Mesaconitin abweichend, weshalb wir ihnen den neuen Namen „Hypaconitin" gaben.[1]) Die Mol.-Formel des letzteren wurde als $C_{33}H_{45}NO_{10}$ erkannt.

Sehr interessant ist, daß sich Aconitin-C, das aus dem von E. Merck bezogenen Aconitin (aus Aconitum Napellus) außer dem Aconitin-A von uns isoliert wurde[2]), als ein Gemisch von Mesaconitin und Hypaconitin nachweisen ließ.[3]) Es wurde dadurch festgestellt, daß die Alkaloide aus Aconitum Napellus neben Aconitin hauptsächlich Mesaconitin und Hypaconitin enthalten und deshalb auch in die gleiche Kategorie mit den zumeist im Orient gefundenen Aconitumalkaloiden zu stellen sind.

Einige für die Unterschiede dieser Alkaloide wichtige Eigenschaften seien hier noch einmal zusammengestellt.

Aconitin: Sein *Hydrobromid* unterscheidet sich durch große Löslichkeit in heißem Wasser und durch ziemlich geringe in kaltem Wasser von Mesaconitin und Hypaconitin und läßt sich leicht aus Wasser umkrystallisieren.

Das *Goldchlorid-Doppelsalz* ist in Wasser schwer, aber in heißem Alkohol sehr leicht löslich, in weniger als der gleichen Menge; wenn die Lösung zu konzentriert ist, scheidet es sich zuerst ölig aus. Das aus gut gereinigtem Aconitin bereitete Goldchlorid-Doppelsalz schmilzt bei 157—158° und läßt sich, aus Aceton bzw. Chloroform in andere Modifikationen mit dem Schmelzp. 138—140° bzw. 177° überführen.

Aconitin-hydrochlorid krystallisiert leicht aus Wasser.

Aconitin ist sehr geneigt, Mischkrystalle mit Begleitalkaloiden, wie Mesaconitin und Hypaconitin, zu bilden, und kann erst durch ziemlich mühsame Bearbeitung davon befreit werden. Nur das mit Jesaconitin zusammen vorhandene Aconitin ist ohne weiteres beinahe rein. In dieser Beziehung nimmt das im nördlichsten Japan wachsende Aconitum subcuneatum, Nakai, das diese Art Alkaloid liefert, eine besondere Stelle ein.

Mesaconitin: Sein *Hydrobromid* ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert erst aus sehr konz. Lösung. Daher kann man es viel bequemer aus siedendem Alkohol umkrystallisieren.

---

[1]) Siehe unsere V. Mitteilung.
[2]) B. 57, 1468 (1924).
[3]) Siehe unsere VII. Mitteilung.

Digitized by Google

Das *Goldchlorid-Doppelsalz* ist in Wasser schwer, aber in heißem Alkohol sehr leicht löslich, wobei etwas mehr Lösungsmittel als für das Aconitin-Golddoppelsalz nötig ist. Beim Auskrystallisieren dieses Salzes aus kaltem Alkohol ist dasselbe wie beim Aconitin zu bemerken. Aber das Salz zersetzt sich bei 224—226°, also bedeutend höher als jenes. Aus Chloroform und Äther kommt es in einer bei etwa 160° schmelzenden Modifikation heraus.

Mesaconitin liefert zwei Pyrobasen: *Pyro-mesaconitin* und *Pyro-mesaconitin-γ*. Davon krystallisiert nur die letzte als freie Base. Merkwürdigerweise hat diese beinahe die von Schulze für sein Pyraconitin angegebenen Eigenschaften. Nach unserer Erfahrung bildet sich dieses Pyromesaconitin-γ nur aus Mesaconitin und niemals aus Aconitin und Hypaconitin. Daher ist wohl anzunehmen, daß Schulze damals zufällig reichlich Mesaconitin enthaltendes Material hatte.

Hypaconitin: Sein *Bromid* löst sich in Wasser noch leichter als das von Mesaconitin. Es krystallisiert aus der alkoholischen Lösung durch Hinzufügen von Äther.

Das *Goldchlorid-Doppelsalz* ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und zersetzt sich bei 243—245°, also bei noch höherer Temperatur als die entsprechenden Salze von Aconitin und Mesaconitin.

Das *Perchlorat* ist ausgezeichnet durch seine leichte Löslichkeit in heißem Alkohol, woraus es durch Zusatz von Äther umkrystallisiert werden kann.

Pyro-hypaconitin selbst krystallisiert aus Äther wie Pyro-mesaconitin-γ und schmilzt bei 119—120°.

Jesaconitin: Die Base ist amorph und löst sich ziemlich gut in Äther. Die Salze sind meist amorph, von ihnen krystallisiert nur das Perchlorat und Gold doppelchlorid aus heißem Alkohol. Durch Verseifen des Jesaconitins kann man Anissäure, Essigsäure und Aconin bekommen.

Übersichtshalber sind in Tab. I Krystallwasser, Zersetzungspunkt und optische Aktivität dieser vier Alkaloide angegeben.

In Tab. II sind verschiedene Aconitumpflanzenarten, ihr Vorkommen und die darin enthaltenen Alkaloide zusammengestellt, wobei die letzten vier Spalten das aus rohem Material isolierte Mengenverhältnis dieser Alkaloide zeigen. Sie sind im Verhältnis zu zehn ausgedrückt, weil sie nicht so genau getrennt werden können, um sie in Procenten anzugeben.

Digitized by Google

Tabelle I.

Krystall-Wasser, Zersetzungspunkt und $[\alpha]_D$ der vier Alkaloide und ihrer Derivate.

	Aconitin	Mesaconitin	Hypaconitin	Jesaconitin
Base	202–203°, +18,7°	208–209°, +25,7°	197,5–198,5°, +22,7°	128–130° (amorph)
HCl-Salz (aus Wasser)	$3^1/_2$, 165–166°, −31,3°	—	—	—
HCl-Salz (a. Alkohol-Äther)	194–195°	—	—	—
HBr-Salz (aus Wasser)	$3^1/_2$, 172–173°, −27,7°	$3^1/_2$, 172–173°, +24,8°	$2^1/_2$, 178–179°, −19,7°	—
HBr-Salz (a. Alkohol-Äther)	209–210°	—	—	—
$AuCl_3$-Doppelsalz	$1^1/_2$, 157–158°	224–226°	243–245°	208–209°
$HClO_4$-Salz	$1^1/_2$, 215–222°, −18,9°	$^1/_2$, 217–225°, −14,8°	178–180°, −10,8°	230–232°, −16,7°
Hydrolyseprodukte	**Benz-aconin**	**Benz-mesaconin**	**Benz-hypaconin**	**Anisaconin**
HCl-Salz	2, 215–216°, −20,7°	1, 255–257°, −24,0°	$3^1/_2$, 242–244°, −6,5°	3, 209–210°, −19,2°
HBr-Salz	2, 260–270°	3, 245–246°, −21,8°	—	—
	Aconin	**Mesaconin**	**Hypaconin**	**Aconin**
HCl-Salz	2, 215–216°, −20,7°	—	—	2, 169–170°, −2,6°
Tetracetyl-Derivat	2, 260–270°	228–229°, −19,1°	182–184°	241—242°
Brenzprodukte	**Pyraconitin**	**Pyro-mesaconitin**	**Pyro-hypaconitin**	**Pyro-jesaconitin**
Base	103–106° (amorph. +8,0°)	—	119–120°, (Schmelzp. +19,9°)	—
HBr-Salz	271°, −42,0°	213–215°, −37,8°	—	—
$AuCl_3$-Doppelsalz	$^1/_2$, 143°	1, 180–181°	216–217°	—
$HClO_4$-Salz	255–256°	285–287°	268–269°	271–273°, −27,4°
	—	**Pyro-mesaconitin-γ**	—	—
Base	—	169–170°, −107°	—	—
HBr-Salz	—	2, 241–242°, −102°	—	—
$AuCl_3$-Doppelsalz	—	193–194°	—	—
$HClO_4$-Salz	—	245–247°	—	—
Oxydationsprodukte	**Oxonitin**	**Oxonitin**	**Hypoxonitin**	—
	282°, −41,2°	282°, −41,7°	267–268°, −63,1°	—

Digitized by Google

Tabelle II.

Pflanzen-Art	Vorkommen	Ausbeute an rohem Alkaloid %	Mengenverhältnis der vier Alkaloide isoliert pro 10 Teile			
			Aconitin	Mesaconitin	Hypaconitin	Jesaconitin
Aconitum Zuccarini, Nakai	Shirakawa	0,14	7	3	Spur	—
A. grossedentatum „	Berg Kongo	0,4	6	3	1	—
A. subcuneatum „	Zenibako	0,72	4	—	—	6
„ „ „	Akita	0,55	2	—	—	8
A. sachalinense, Fr. Schmidt . . .	Sachalien	0,31	Spur	—	—	etwa 10
A. manschuricum, Nakai sp. nov. . .	Tao-ho-kou	0,76	—	etwa 10	—	—
„ „ (Drogen)	Lien-shan-kwan	0,61	—	etwa 10	—	—
A. mokchangense, Nakai	Koryo (Korea)	0,36	1	9	—	—
A. Majimai, Nakai, sp. nov.	Insel Sado	0,23	1	9	—	—
A. Fauriei, Léveillé & Vaniot* . .	Umgebung von Tokyo	0,36	2	8	—	—
A. ibukiense, Nakai	Berg Ibuki	0,32	2	4	4	—
A. senanense, Nakai	Nikkō	0,37	Spur	—	10	—
A. kamtschatikum, Wild. et Reichb.	Kurische Inseln	0,19	—	0,5	9	—
A. tortuosum, Willdenow	Berg Kirishima	0,32	0,5	Spur	9	—
A. callianthum, Koidzumi	„ „	0,28	Spur	0,5	9	—
A. hakusanense, Nakai	Berg Hakusan	0,39	4	1	4	—
Aconitin (krystall.) aus Aconitum Napellus	bezogen von E. Merck	—	8	1	1	—
Aconitin e Radice Japonica . . .	„	—	1	6	3	—

* früher als A. chinense, Sieboldt, bezeichnet.

Digitized by Google

Wenn man diese Resultate betrachtet, wird man gewiß über die große Abhängigkeit der Natur der Aconitum-Alkaloide von den Pflanzenarten erstaunt sein. Was aber noch unangenehmer, ist, daß sich die verschiedenen Arten der Aconitumpflanzen keineswegs leicht unterscheiden lassen. Die Nichtübereinstimmung der Eigenschaften der Aconitine bei den verschiedenen Forschern beruht offenbar schon auf der durch die verschiedenen Pflanzenarten hervorgebrachten Ungleichheit des Basengemisches. Dazu kommt noch die durch Bildung von Mischkrystallen verursachte, schwierige Reindarstelluug der einzelnen Base. Erst durch langjährige, mühevolle Arbeit auf diesem Gebiet, glauben wir nun nicht nur den Weg zur Trennung der einzelnen Alkaloide gefunden, sondern auch die geeignete Quelle zur Gewinnung jedes einzelnen Alkaloids entdeckt zu haben.

Am Schluß folgt die von Herrn Prof. Manjirō Watanabé ausgeführte krystallographische Untersuchung des *Aconitins*, *Mesaconitins* und *Hypaconitins*.

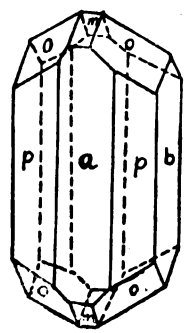


Fig. 1. Aconitin.

Aconitin. Einige gut entwickelte Krystalle von Aconitin wurden untersucht. Die krystallographischen Elemente sowohl wie die Flächenwinkel dieser Krystalle stimmen mit den Tutonschen Daten für sein Aconitin[1]) gut überein.

System: Rhombisch, holoëdrisch.

Habitus: Kurze Prismen mit der Neigung zu Tafeln zufolge der besonders guten Entwicklung der Längspinacoides.

[1]) Soc. 59, 288—290 (1891).

Digitized by Google

Achsenverhältnis: Da die Endflächen unserer Krystalle meist gefurcht oder gekrümmt sind und infolgedessen die ganze Messung des Achsenverhältnisses unausführbar ist, wurden die von Tutton dafür gegebenen Daten hier aufgenommen.

$$a : b : c = 0{,}5456 : 1 : 0{,}3885.$$

Formen (beobachtet): *a* {100}; *b* {010}; *p* {100}; *o* {121}; *m* {101}; *p* {021}.

Winkel (beobachtet)		(berechnet)
(010):(110)	61° 20′	61° 23′
(110):(100)	28 28	28 37
(121):(010)	57 35	57 42
(101):(121)	32 55	32 17
(100):(101)	54 10	54 33.

Mesaconitin. System: Pseudo-rhombisch, bisphenoidal. Betreffs der äußeren Formen haben die Krystalle als rhombisches System genügende Elemente der Symmetrie, aber sie zeigen immer schiefe Auslöschung auf der Fläche der Prismenzone und asymmetrische auf der

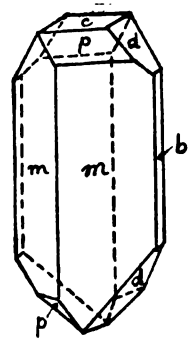


Fig. 2. Mesaconitin.

Basenfläche. Also in der äußeren Form sind sie rhombisch, während ihre optischen Eigenschaften triklinisch sind. Der Grund dieser optischen Anomalie ist noch nicht geklärt, und hier wird nur das Resultat goniometrischen Beobachtungen gegeben.

Habitus: Schmale Prismen mit ungleicher Endfläche, die eher für hemimorphische Natur sprechen.

Achsenverhältnis: Berechnet aus dem mittleren Werte der Winke zwischen (110) und (1$\bar{1}$0) und der zwischen (001) und (111), wie

$$a : b : c = 0{,}8026 : 1 : 0{,}9971.$$

Formen (beobachtet): *m* {110} *b* {010}; *c* {101}; *p* {110}; *q* {110} *d* {011}.

Digitized by Google

Winkel (beobachtet)		(berechnet)
(110) : (1$\bar{1}$0)	77° 15′	77° 30′
(010) : (110)	51 15	51 15
(010) : (011)	45 2	45 5
(001) : (011)	45 0	44 5
(110) : (111)	—	32 7
(001) : (111)	57 50	57 53.

Die Form *p* {111} kommt gewöhnlich ohne Begleitung der Form *q* {1$\bar{1}$1} vor, und wenn sie beide in denselben Krystallen nebeneinander erscheinen, ist ihre Entwicklung ganz verschieden. Das gibt diesen Krystallen eigentümliche Züge, nach denen sie zur hemiëdrischen oder bisphenoidischen Klasse statt zur hemimorphischen gehören.

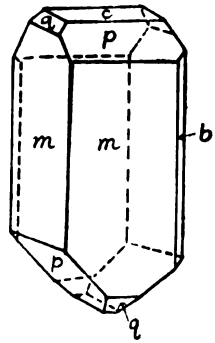


Fig. 3. Hypaconitin.

Hypaconitin. Im allgemeinen gleichen diese Krystalle sehr denen von Mesaconitin. Ihre krystallographischen Eigenschaften sind folgende:

System: Pseudo-rhombisch, bisphenoidal.

Habitus: ganz gleich wie bei Mesaconitin.

Achsenverhältnis: Berechnet aus den Winkeln (110) : (1$\bar{1}$0) und (001) : (110).

$$a : b : c = 0{,}7757 : 1 : 0{,}9982.$$

Formen (beobachtet): *m* {110}; *b* {010}; *c* {001}; *p* {111}; *q* {1$\bar{1}$1}; *d* {011}.

Winkel (beobachtet)		(berechnet)
(110) : (1$\bar{1}$0)	75° 36′	—
(110) : (010)	52 2	52° 12′
(001) : (111)	58 27	—
(001) : (1$\bar{1}$1)	58 26	58 27
(110) : (111)	31 58	31 33.

Zusammenfassung: Krystallographisch gesprochen, ist Aconitin wesentlich von Mesaconitin und auch von Hypa-

Digitized by Google

conitin verschieden. Der Unterschied zwischen Hypaconitin und Mesaconitin ist nicht so groß wie der obige, aber sie zeigen doch unverkennbare Unterschiede in ihrem Achsenverhältnis und Flächenwinkel. Also gehören diese Substanzen zu einer isomorphen Serie.

Der größte Teil der Kosten für diese Untersuchung wurde durch die Unterstützung aus der Keimei-kwai-Stiftung in Tokyo und durch die aus der Saitō-hō-on-kwai-Stiftung in Sendai gedeckt. Für diese Beihilfen möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

(Abgeschlossen am 7. November 1929.)

Digitized by Google

Über die Reaktion der Brenztraubensäure mit Glycerin;

von *Percy Brigl*, *Max Schütze* und *Karl Hartung*.

(Experimentell mitbearbeitet von Gabriele Matschenz.)

[Aus der Landesversuchsanstalt für landw. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingelaufen am 7. Oktober 1929.)

Von Brigl und Held[1]) ist die Frage erörtert worden, ob im Eiweiß esterartige Verkettungen von Polypeptiden mit mehrwertigen Alkoholen denkbar sind. Im Zusammenhang hiermit interessierten uns die Glycerinester von Aminosäuren, die schon Abderhalden und Guggenheim[2]) vergeblich synthetisch zu erhalten versucht haben. Inzwischen haben Fodor und Weizmann[3]) einen Vertreter der Reihe aufgebaut durch Kupplung von Glycerin-α-chlorhydrin mit Leucinnatrium. Wegen der offenbar großen Schwierigkeit des direkten Weges versuchten wir einen Umweg, nämlich Veresterung einer α-Ketosäure mit Glycerin, wobei der erhaltene Ester über die α-Oximino- oder Iminoverbindung zum Aminosäureester reduziert werden sollte. Ein Vorversuch mit dem *Äthylester* der Brenztraubensäure, der sich in den Äthylester des Alanins recht glatt verwandeln ließ, schien ermutigend. Reduziert wurde der Oximino-ester mit Natriumamalgam und Essigsäure in Äther.

Als aber zur Herstellung des *Glycerinesters* Glycerin mit mehr als 3 Molen Brenztraubensäure erhitzt wurde, trat zwar Reaktion ein, jedoch in nicht erwartetem Sinne. Der Aufklärung dieser Reaktion wurde die vorliegende Arbeit gewidmet. Es zeigte sich dann später, wenigstens in einem Falle, daß die direkte Vereinigung von Glycerin

[1]) H. **152**, 238 (1926). [2]) H. **65**, 53 (1910).

[3]) H. **154**, 290 (1926); vgl. auch Weizmann u. Haskelberg, C. r. **189**, 109 (1929).

Digitized by Google

mit einem Aminosäurederivat möglich ist, nämlich durch Erhitzen von Glycerin mit dem Chlorhydrat des *Glycyl*-Glycins im Vakuum. Das entstandene *Produkt* konnte vorläufig nur als Triacetylverbindung[1]) isoliert werden. Über diese Reaktion wird später berichtet werden.

Was nun die Reaktion zwischen Glycerin und Brenztraubensäure angeht, so verlief sie insofern anormal, als auch bei der Verwendung eines Überschusses an Brenztraubensäure nur Produkte, und zwar im ganzen drei erhalten werden konnten, die laut Analyse nach der Formel $C_6H_8O_4$ zusammengesetzt waren, also unter Abspaltung von 2 Molen Wasser nach der Gleichung entstanden sein mußten:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{Brenztraubensäure}}{C_3H_4O_3} = C_6H_8O_4 + 2H_2O.$$

Von den drei Substanzen, die je nach kleinen Variationen in den Versuchsbedingungen (vgl. experimenteller Teil) in recht verschiedenen Mengen erhalten werden können, waren zwei Stereo-Isomere, die im folgenden einfach als α-Form und β-Form unterschieden werden, während die dritte viel höher schmelzende Form sich als ein dimolekulares Produkt erwies, im folgenden als Dimeres bezeichnet. Tiefer gehende Veränderung der Komponenten, aus denen die Substanzen aufgebaut waren, war bei der Kondensation nicht erfolgt, denn durch Behandlung mit verdünnten Säuren waren sie alle drei wieder aufspaltbar in Glycerin, das als Tribenzoat leicht zu fassen war, und in Brenztraubensäure, die als Phenylhydrazon isoliert wurde.

Von diesen drei Kondensationsprodukten erwies sich die α-Form als identisch mit einer schon lange bekannten Substanz, dem sogenannten Pyruvin. Dieses entsteht beim höheren Erhitzen von Glycerin sowohl mit Glycerinsäure[2]), als auch mit Weinsäure[3]), beides Substanzen, die beim

[1]) Diese Triacetylverbindung des Mono-Glycylglycin-Glycerinesters

$$Ac{-}NHCH_2CO{-}NHCH_2CO_2{-}CH_2CHOAcCH_2OAc$$

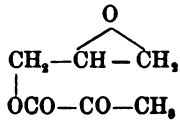
hat den Schmelzp. 95—97°.

[2]) Erhart, M. 6, 511 (1885).

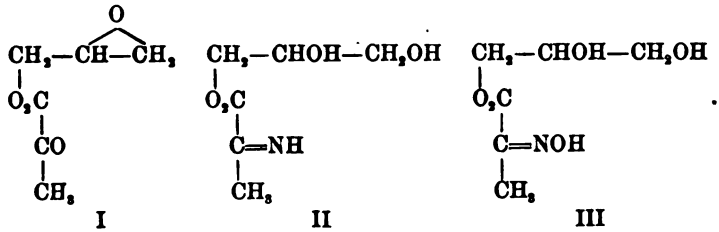
[3]) Jowanowitsch, ebenda 6, 468 (1885).

Digitized by Google

höheren Erhitzen ja in Brenztraubensäure übergehen können, ferner[1]) aus Glycerin und Brenztraubensäure selbst beim Erhitzen mit Bisulfat. Diesem Pyruvin wurde bisher wegen seiner Spaltbarkeit in Glycerin und Brenztraubensäure die Konstitution des Brenztraubensäureesters des Glycids zugeteilt:



Wir sahen zunächst keinen Anlaß, an dieser Formel zu zweifeln, da die hohe Reaktionsfähigkeit gut durch den vorhandenen Äthylenoxydring erklärt werden konnte und wir andererseits feststellten, daß die Substanz sehr leicht mit typischen Ketonreagenzien zur Umsetzung gebracht werden konnte. Sowohl Hydroxylamin wie Ammoniak werden vom Pyruvin leicht addiert. Es kommt zwar dabei formelmäßig zu keiner Abspaltung von Wasser, aber auch dies war mit dem angenommenen Bau gut in Einklang zu bringen. Bei der Bildung des Oxims würde zwar Wasser abgespalten, dieses aber an den vorhandenen Äthylenoxydring sofort angelagert. Die durch Ammoniak gebildete Substanz wäre dann der Glycerinester der Iminopropionsäure von der Formel II, die mit Hydroxylamin der Oximino-propionsäureester von der Formel III:

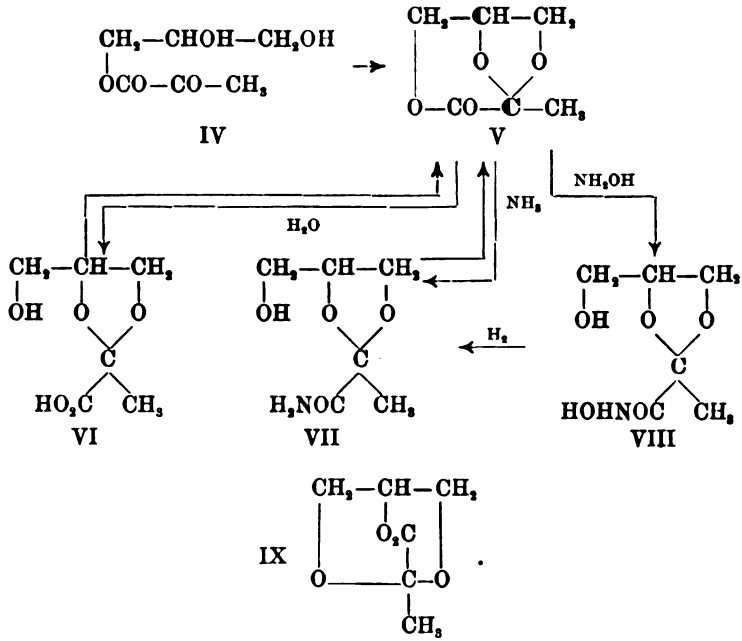


Bedenklich an dieser Formulierung war zunächst nur, daß das Ammoniakderivat unverändert blieb, wenn man mit einem Überschuß an alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad behandelte. Es war zum mindesten unerwartet,

[1]) Böttinger, A. **263**, 247 (1891).

Digitized by Google

daß unter diesen Bedingungen die Esterbindung nicht gelöst wurde. Daß die angenommenen Formeln einschließlich der des Pyruvins falsch sein mußten, ergab der Verlauf der Reduktion. Das Hydroxylaminderivat reagierte leicht mit katalytisch erregtem Wasserstoff, verbrauchte jedoch nur 1 Mol. Wasserstoff statt der zu erwartenden 2 Moleküle. Es wurde nur die Hydroxylgruppe am Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt, das Reduktionsprodukt war identisch mit dem direkt erhaltenen Ammoniakderivat. Dieses Ammoniakderivat weiter zu reduzieren, wollte in keiner Weise gelingen, auch nicht mit dem bei resistenten Doppelbindungen neuerdings sehr bewährten Wasserstoff[1]) bei Gegenwart von Platinoxyd nach R. Adams.[2]) An einer Vergiftung des Katalysators konnte es nicht liegen, denn andere in das Gemisch hineingebrachten reduzierbaren



[1]) H. Wieland u. Martz, Ber. 59, 2353, Anm. (1926).
[2]) Am. Soc. 45, 2171 (1923).

Digitized by Google

Substanzen nahmen trotz der Gegenwart des Ammoniakderivats rasch den berechneten Wasserstoff auf. Dies zwang zu der Folgerung, daß in diesen Derivaten des Pyruvins keine Doppelbindung vorhanden sein konnte. Dann mußte aber die Konstitution des Pyruvins selbst anders formuliert werden. Es geht dies auch ohne Schwierigkeiten. Man braucht nur anzunehmen, daß einerseits die Carboxylgruppe der Brenztraubensäure mit dem Glycerin einen Ester bildet von der Formel IV, und daß gleichzeitig die freie Ketogruppe dieses Esters mit den beiden noch vorhandenen Hydroxylgruppen des Glycerins genau so reagiert, wie etwa Aceton mit Glycerin bei der Bildung des Acetonglycerins. Formel V wäre dann die des Pyruvins.

Für diese Formel ließ sich der Beweis einfach erbringen, und zwar durch die Feststellung, daß die Brenztraubensäure in zweifacher Weise mit dem Glycerin verknüpft ist. Man kann die Esterbindung durch Alkalien auflösen und schön krystallisierende Salze der zu dem ursprünglichen Lacton gehörigen Säure gewinnen, ohne daß dabei der Zusammenhalt der Brenztraubensäure mit dem Glycerin gelöst wird, die Bindung durch die Ketogruppe bleibt erhalten. Diese Salze, von denen wir das Silbersalz erneut darstellten, sind größtenteils in der Literatur schon beschrieben, jedoch von der Auffassung des Pyruvins als Glycidester ausgehend als Alkoholate gedeutet worden. Es kann diese Definition nicht richtig sein, es muß sich um die Salze einer Carbonsäure handeln, denn wie wir feststellten, ist das Natriumsalz eine gegen Phenolphtalein neutrale Substanz, was bei einem Alkoholat wohl ausgeschlossen ist. Es ließ sich aber auch bei vorsichtigem Arbeiten die dem Natriumsalz zugrunde liegende freie Säure (Formel VI) erhalten, die eine so starke Acidität besitzt, daß sie sogar Kongo bläut. Die Säure verliert leicht Wasser unter Rückbildung von Pyruvin. Die neue Formel des Pyruvins wird durch die Feststellung bestätigt, daß die Substanz weder acetylierbar, noch benzoylierbar ist, also weder eine freie Hydroxylgruppe, noch den leicht

Digitized by Google

aufspaltbaren Äthylenoxydring enthält. Von dieser Formulierung des Pyruvins aus ist auch die Reaktion mit Ammoniak und Hydroxylamin leicht verständlich. Die gegen Alkalien beständige Bindung der Ketogruppe bleibt bestehen, die Lactonbindung wird gelöst unter Bildung des Säureamids obiger Säure, bzw. der Hydroxamsäure (VII und VIII), die dabei entstehende freie Hydroxylgruppe ist durch Benzoylierung leicht nachweisbar.

Was die Nomenklatur dieser Substanzen angeht, so ist es wohl am zweckmäßigsten, entsprechend dem Kondensationsprodukt von Glycerin mit Aceton, das von E. Fischer als Acetonglycerin bezeichnet wurde, von Glycerin-brenztraubensäure zu sprechen bei der eigentlichen Carbonsäure (VI), während das ursprüngliche Kondensationsprodukt V als Lacton der Glycerin-brenztraubensäure, das Einwirkungsprodukt des Ammoniaks (VII) als Amid dieser Säure und das Hydroxylaminderivat (VIII) als Hydroxamsäure bezeichnet wird. Der historische Name Pyruvin für das Lacton ist trotz seiner Kürze leider nicht verwertbar, da dann die freie Säure als Pyruvinsäure bezeichnet werden müßte, ein Name, der in der internationalen Nomenklatur schon für Brenztraubensäure in Anspruch genommen worden ist.

Aufzuklären blieb noch die Isomerie der α- und β-Form des Lactons und der Zusammenhang des Dimeren mit diesen. Bei der α- und β-Form handelt es sich offenbar um Stereoisomere, die beide recht beständig sind. Sie lassen sich durch Ammoniak in voneinander verschiedene Amide verwandeln, in diesen kann man die freie Hydroxylgruppe durch Benzoyl besetzen, die Benzoylkörper sind zum Amid zu verseifen, ohne daß Übergänge von der α-Reihe in die β-Reihe zu beobachten wären. Auch die beiden Hydroxamsäuren sind untereinander verschieden. Für diese Stereoisomerie sind bei der angenommenen Bindungsart zwei Möglichkeiten. Einmal kann ein Lacton der Formel V deswegen zwei Formen bilden, weil in der Formel zwei im Formelbild dick gedruckte asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, jedesmal die mittelständigen Kohlenstoffe des Glycerinrestes und des Restes der Brenztraubensäure. Es müßte also zwei Racemformen geben, die nicht ohne weiteres ineinander überführbar sind. Konstruiert man aber die Raumformeln, so sind zwar bei der Säure die beiden Gebilde ohne weiteres möglich, sobald man aber das

Digitized by Google

Lacton zu bilden versucht, so stehen nur in *einer* Form die Carboxylgruppe der Brenztraubensäure und die primäre Alkoholgruppe des Glycerins einander so nahe, daß ohne große Spannungen das Lacton gebildet werden kann, während im zweiten Fall die beiden Gruppen auf verschiedenen Seiten des vorhandenen Fünfrings stehen. Es bleibt aber noch eine weitere Möglichkeit zur Isomerie, wenn man nämlich annimmt, daß die Ketogruppe der Brenztraubensäure mit den beiden primären Alkoholgruppen des Glycerins zum Sechsring zusammengetreten ist, wie es Aceton[1]) und nach neueren Feststellungen[2]) auch die Ketogruppe der Brenztraubensäure mit den entsprechenden Hydroxylgruppen des Pentaerythrits tun können, und daß die Carboxylgruppe der Brenztraubensäure hier mit der mittelständigen Alkoholgruppe reagiert hat, gemäß Formel IX. Eine Entscheidung zwischen Formel V und IX sollte möglich sein durch einen Versuch der Spaltung in optisch aktive Formen, nur eine Säure, die mit dem Lacton nach Formel V zusammenhängt, wäre spaltbar, während das Lacton mit dem Sechsring gemäß Formel IX als ganz symmetrisches Gebilde nicht spaltbar sein dürfte. Die beiden Säuren geben mit einigen Alkaloiden krystallisierende Salze, die Untersuchung auf Spaltbarkeit hat jedoch bisher kein eindeutiges Resultat ergeben. Die Versuche, die aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußten, werden aber fortgesetzt.

Das Dimere schließlich ist auch aus Glycerin und Brenztraubensäure aufgebaut, denn es läßt sich allerdings durch etwas stärkere Säure als die monomeren Formen in die Ausgangsmaterialien zurückverwandeln. Es entsteht in größerer Ausbeute als Nebenprodukt, wenn man das α-Lacton nicht durch einfaches Erhitzen der Komponenten darstellt, sondern Thionylchlorid als Kondensationsmittel wählt, wobei im wesentlichen nur α-Form neben wechselnden Mengen an Dimerem entsteht. Ein einfacher Über-

---

[1]) J. Böeseken u. Hermans, Ber. 55, 3758 (1922).
[2]) J. Böeseken u. Felix, Ber. 61, 787 u. 1855 (1928).

Digitized by Google

gang zwischen monomerer und dimerer Form hat sich bisher nicht verwirklichen lassen, dagegen gelingt es auf einem Umwege. Behandelt man das Dimere mit konz. wäßrigem Ammoniak, so bildet sich neben Ammoniumsalzen ein Amid von der halben Molekulargröße, das identisch ist mit dem Amid der β-Form der Glycerin-brenztraubensäure. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß das Dimere ein Polymerisationsprodukt des β-Lactons ist. Solche Polymerisationsprodukte sind ja vielfach gerade bei Substanzen mit sauerstoffhaltigen Ringsystemen beobachtet worden, es sei hier besonders an die interessanten Arbeiten von M. Bergmann[1]) und Herm. O. L. Fischer[2]) erinnert.

Zu ähnlichen Umwandlungen, wie sie hier mit dem Glycerin durchgeführt worden sind, sind auch andere mehrwertige Alkohole befähigt, von denen von uns bisher in erster Linie Kohlenhydrate berücksichtigt wurden, worüber später berichtet wird.

Versuchsteil.

Kondensation von Brenztraubensäure mit Glycerin.

Bei den ersten Kondensationen wurde so verfahren, daß Gemische von frisch destillierter Brenztraubensäure, beispielsweise 10 g, mit ebenfalls frisch destilliertem Glycerin, etwa 11 g, einige Stunden auf 140° erhitzt wurden. Teilweise wurde auch als Reaktionstemperatur nur 100° gewählt und dafür länger, bis zu 6 Stunden erhitzt. Dann wurde zur Trennung der Reaktionsprodukte im Vakuum destilliert. So wurden nach $1^1/_2$ stdg. Erhitzen auf 140° bei der Destillation bei 5 mm Druck drei Fraktionen erhalten, die erste von 98—106° übergehend, die zweite von 107—110° und eine dritte von 111° ab, die aber nur sehr langsam unter dauerndem Steigen des Thermometers bis schließlich 142° zu erhalten war. Beim längeren Stehen

[1]) M. Bergmann u. Miekeley, Ber. 54, 2150 (1921); Bergmann u. Ludewig, A. 436, 173 (1923); Bergmann u. Miekeley, Ber. 62, 2297 (1929).

[2]) Ber. 60, 479 u. 1704 (1927).

Digitized by Google

im Eisschrank fielen aus den zuerst dicklichen Ölen weiße Krystalle aus, die auf Ton abgepreßt wurden. Da die β-Form hygroskopisch ist, muß der Tonteller im Exsiccator aufbewahrt werden. Die erste Fraktion ist nicht ganz reine α-Form, die zweite größte Fraktion ein niedrig schmelzendes Gemisch von α- und β-Form, aus der nur durch sehr mühselige fraktionierte Krystallisation aus Äther unter event. Zusatz von Petroläther reine Substanzen isoliert werden können, während die dritte Fraktion im wesentlichen β-Lacton ist. Daneben entstehen kleine Anteile eines in Äther unlöslichen Produkts, das sich später als Dimeres erwies. Die Darstellung von einigermaßen reinen Materialien nach dieser Methode war wegen des Nebeneinander der beiden Formen sehr mühsam. Es wurden daher die drei Isomeren nach jeweils besonderen Methoden präparativ dargestellt, die im folgenden beschrieben werden.

Das α-Lacton und seine Derivate.

Zur *Herstellung des α-Lactons* geht man von frisch destillierten wasserfreien Materialien aus. 21 g Glycerin werden mit einer Lösung von 20 g Brenztraubensäure in 20—30 ccm Äther überschichtet und unter Kühlung mit Eiswasser mit 27 g Thionylchlorid langsam versetzt. Es entsteht ein gleichmäßiges Gemisch, das einige Stunden lose verschlossen stehen bleibt und das man dann in flacher Schale einige Stunden an der Luft, zuletzt im Vakuumexsiccator über Natronkalk aufbewahrt, bis es zu einem dicken Krystallbrei geworden ist, der nach insgesamt 24 Stunden auf Ton abgepreßt wird. Die trockne weiße Masse wird mit Äther aufgenommen, wobei das Dimere ungelöst zurückbleibt, und das Lacton durch Einengen und Abkühlen aus dem Äther auskrystallisieren gelassen. Man krystallisiert aus Äther, unter Zusatz von wenig Petroläther um, bis der Schmelzp. 84—85° des reinen Lactons erreicht ist. Ausbeute etwa 8 g an reinem Lacton.

Das α-Lacton, das aus Äther in schönen glasklaren Nadeln, aus Alkohol in flachen Blättchen herauskommt,

Digitized by Google

hat den obigen Schmelzpunkt von 84—85° (bisherige Literaturangabe 82°), siedet bei 17 mm bei 129° und ist schon bei Zimmertemperatur im Vakuum langsam sublimierbar. Es löst sich mittelgut in Wasser, Alkohol und Äther, leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich ist es in Petroläther. Die wäßrige Lösung nimmt allmählich saure Reaktion an, offenbar infolge Hydrolyse zur Carbonsäure, eine Spaltung, welche noch leichter durch alkalische Mittel erfolgt. Gegen verdünnte Säuren in der Kälte und gegen Eisessig ist das Lacton beständig. Eine freie Hydroxylgruppe ist nicht nachweisbar, da es aus Gemischen von Essigsäureanhydrid–Natriumacetat und Benzoylchlorid–Pyridin unverändert zurückzugewinnen ist. Von Bierhefe wird dies Brenztraubensäurederivat nicht angegriffen.

0,1522 g Subst.: 0,2783 g CO_2; 0,0794 g H_2O.

$C_6H_8O_4$	Ber. C 49,98	H 5,59
	Gef. „ 49,87	„ 5,84.

Mol.-Gew. kryoskopisch: 0,1467 g Subst. in 18,03 g Benzol: $\Delta = 0{,}317°$.

Mol.-Gew. Ber. 144,0 Gef. 130,9.

Spaltung des Lactons durch verdünnte Säuren. Wird das Lacton in der Hitze mit Säuren behandelt, so spaltet es sich in Glycerin und Brenztraubensäure. 2 g α-Lacton, 2 Stunden mit 20 ccm Normalsalzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, lassen nach dem Verdünnen mit 80 ccm Wasser auf Zusatz von 2 g Phenylhydrazin sofort das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure ausfallen, das durch Schmelzpunkt (192°) und Analyse leicht zu identifizieren war. Aus der Mutterlauge ist das entstandene Glycerin als Tribenzoat zu gewinnen. Zu diesem Zweck macht man schwach alkalisch, entfernt das überschüssige Phenylhydrazin mit Äther und benzoyliert mit Benzoylchlorid (etwa 10 g) und Lauge unter Schütteln. Die ausfallende halbfeste Masse wird mit Petroläther verrieben und dann zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle haben den Schmelzpunkt (75°) und die Zusammensetzung des Tribenzoyl-glycerins.

Digitized by Google

Verhalten des Lactons zu Alkali. Läßt man α-Lacton, gelöst in 50-proc. Alkohol, mit $^n/_1$-Natronlauge stehen, so wird der Lactonring rasch aufgespalten.

0,4994 g Lacton in 6 ccm Alkohol, mit 4,5 ccm Normalnatronlauge versetzt, verbrauchen, nach 3 Stunden mit Normalsalzsäure zurücktitriert (Indicator Phenolphtalein), 3,48 ccm Lauge, während für eine Carboxylgruppe 3,47 ccm berechnet sind. Die Aufspaltung ist quantitativ erfolgt.

Macht man einen analogen Ansatz nach 2stündigem Stehen deutlich sauer und äthert dann aus, so wandert in den Äther neben etwas zurückgebildetem Lacton die freie Säure. Will man die Bildung des Lactons, die durch die Gegenwart von überschüssiger Salzsäure begünstigt ist, möglichst vermeiden, so muß man nur gerade die der angewandten Lauge äquivalente Menge Salzsäure verwenden. Man erhält so die dem Lacton etwa gleiche Menge an ätherlöslichen Krystallen, die im wesentlichen die freie Säure sind. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther, anfänglich unter Zusatz des gleichen Volumens Petroläther, später aus Äther allein. Die α-Glycerin-brenztraubensäure krystallisiert in derben Nädelchen vom Schmelzp. 74—75°, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Durch Stehenlassen im nichtevakuierten Exsiccator verliert sie ihr Krystallwasser, rascher im Vakuum bei 56°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 100°; oberhalb ihres Schmelzpunktes, rasch bei etwa 110°, verliert sie im Vakuum noch ein zweites Molekül Wasser und verwandelt sich in ein Sublimat, das aus reinem α-Lacton besteht. Die Säure löst sich gut in Wasser mit stark kongosaurer Reaktion, in organischen Lösungsmitteln ist sie größtenteils schwerer löslich als das Lacton.

Krystallwasserhaltige Säure: 0,0833 g Subst.: 0,1225 g CO_2, 0,0509 g H_2O. — 0,1812 g Subst. verlieren im Vakuum bei 56° in 3 Stunden 0,0188 g Gewicht.

$C_6H_{10}O_5.H_2O$	Ber.	C 39,98	H 6,72	Krystallwasser	10,00
	Gef.	„ 40,11	„ 6,84	„	10,38.

Krystallwasserfreie Säure: 0,1309 g Subst.: 0,2119 g CO_2, 0,0710 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$	Ber.	C 44,42	H 6,22
	Gef.	„ 44,15	„ 6,07.

Digitized by Google

Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Salzen, deren Formulierung allerdings eine andere war, wurde zur Kontrolle noch das Silbersalz dargestellt, durch Verseifen des Lactons mit der gerade ausreichenden Menge an alkoholischer Lauge und Zusatz der berechneten Menge an Silbernitrat. Es entsteht so ein weißes krystallinisches Silbersalz, das in Wasser gut löslich ist und durch Alkohol wieder ausgeschieden werden kann. Das Salz bräunt sich gegen 160° und zersetzt sich bei 173—174°.

Verhalten von α-Lacton zu Hydroxylamin. Zur Gewinnung des Hydroxylamin-Derivats VIII wird aus Hydroxylaminsulfat eine wäßrige Lösung von freiem Hydroxylamin hergestellt und ein Überschuß hiervon zu fein gepulvertem Lacton zugesetzt, das damit bis zur Lösung geschüttelt wird. Es wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Die entstandene Hydroxamsäure krystallisiert in Nädelchen vom Zersetzungsp. 122—122,5°.

0,1223 g Subst.: 0,1824 g CO_2, 0,0667 g H_2O. — 0,1135 g Subst.: 7,8 ccm Stickstoff bei 18°, 729 mm.

$C_6H_{11}O_5N$	Ber.	C 40,65	H 6,26	N 7,91
	Gef.	„ 40,67	„ 6,10	„ 7,73.

Die Hydroxamsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol. Sie gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. Die alkoholische Lösung scheidet mit Kupferacetat versetzt nach mehrstündigem Stehen ein hellgrünes Kupfersalz aus. Mit Benzoylchlorid und Chinolin entsteht ein nicht näher untersuchtes Benzoylprodukt vom Schmelzpunkt 136°, nach seinem Stickstoffgehalt von 3,29 Proc. anscheinend ein Dibenzoylprodukt. Löst man die Hydroxamsäure in verdünnter Salzsäure und läßt im Vakuum eindampfen, so wird Hydroxylamin wieder abgespalten und das Lacton zurückgebildet.

Das Reduktionsprodukt mit katalytisch erregtem Wasserstoff bei Gegenwart von Platinoxyd war identisch mit dem durch Ammoniak aus dem Lacton direkt erhältlichen Körper.

Bildung des Amids der Brenztraubensäure (VII). Zur Darstellung des Amids löst man α-Lacton in wenig absolutem Alkohol, setzt 1-proc. alkoholisches Ammoniak im Überschuß zu und läßt einige Stunden stehen. Dampft man

Digitized by Google

auf dem Wasserbad unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt auf ein kleines Volumen ein, so krystallisiert das Amid beim Erkalten in farblosen derben Krystallen aus. Aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert, schmilzt es bei 139°.

0,1130 g Subst.: 0,1851 g CO_2, 0,0698 g H_2O. — 0,1131 g Subst.: 0,1852 g CO_2, 0,0683 g H_2O. — 0,1128 g Subst.: 8,76 ccm Stickstoff bei 22°, 725 mm. — Mol.-Gew.-Best. ebullioskopisch: 0,1283 g Subst. in 12,6 g Essigester. $\Delta = 0{,}176°$.

$C_6H_{11}O_4N$

Ber.	C 44,69	H 6,88	N 8,70	Mol.-Gewicht 161
Gef.	„ 44,67, 44,66	„ 6,91, 6,76	„ 8,57	„ 161.

Das Amid ist so gut wie unlöslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Äther, besser in Alkohol, Eisessig und Pyridin, gut löslich in Wasser. Aus Alkohol oder Aceton ist es umkrystallisierbar. Durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Einengen im Vakuum wird das Amid in das Lacton zurückverwandelt.

Zur Gewinnung des *Monobenzoylderivates* schüttelt man unter Kühlung mit Eis das Amid in 10-proc. Natronlauge mit Benzoylchlorid (etwa 3 g Amid, 60 ccm Lauge, 13 g Benzoylchlorid). Das schon nach einer $^1/_2$ Stunde ausfallende Produkt wird mit Petroläther verrieben und aus Essigester oder Wasser umkrystallisiert. Unnötig langes Verweilen in der alkalischen Mutterlauge ist zu vermeiden, da sonst wieder Spaltung eintritt. Der Körper krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 125°. Es löst sich gut in Chloroform, ferner in abnehmendem Maße in Aceton, Essigester, Alkohol, Wasser, Äther, Petroläther. Die letzten drei Lösungsmittel vermögen nur in der Hitze etwas mehr aufzunehmen.

0,1467 g Subst.: 0,3172 g CO_2, 0,0736 g H_2O. — 4,548 mg Subst.: 0,216 ccm Stickstoff bei 15°, 730 mm.

$C_{13}H_{15}O_5N$	Ber.	C 58,85	H 5,70	N 5,28
	Gef.	„ 58,97	„ 5,61	„ 5,41.

Durch methylalkoholisches Ammoniak wird Benzoyl abgespalten und das α-Amid zurückgebildet. Versuche aus dem Benzoylkörper den Brenztraubensäurerest abzuspalten und so zu einem Monobenzoylglycerin zu kommen, zwecks Festlegung des Ringsystemes im Amid, schlugen fehl. Der Körper war zwar durch Säuren spaltbar, aber nur in solchen Konzentrationen, daß dabei auch der Benzoylrest abgespalten wurde.

Von dem gleichen Gesichtspunkte aus wurde auch ein p-Toluolsulfoderivat des Amids dargestellt, ohne daß bei dem Versuch der partiellen Spaltung desselben ein besseres Resultat erhalten worden

Digitized by Google

wäre. Es wurden eigentümlicherweise 2 Substanzen erhalten, die beide nur einen Sulforest im Molekül enthielten.

Sie entstanden nebeneinander, wenn 3 g Amid in 10 ccm Pyridin gelöst wurde und mit 7,1 g p-Toluolsulfochlorid versetzt über Nacht stehengelassen wurde. Durch vorsichtigen Wasserzusatz fallen weiße Nadeln aus, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in 2 Körper trennen lassen, von denen der eine bei 94°, der andere bei 139° schmilzt. Beide haben nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung.

6,027 mg Subst. des bei 94° schmelzenden Körpers: 0,25 ccm Stickstoff bei 21°, 725 mm. — 0,1732 g Subst.: 0,1317 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{17}O_6NS$	Ber.	N 4,44	S 10,17
	Gef.	„ 4,59	„ 10,4.

8,402 mg Subst. des bei 139° schmelzenden Körpers: 0,36 ccm Stickstoff bei 22°, 734 mm. — 0,2010 g Subst.: 0,1478 g $BaSO_4$.

Gef. N 4,70 S 10,1.

Darstellung des β-Lacton und seiner Derivate.

Um das β-Lacton als Hauptprodukt zu erhalten, erhitzt man je 10 g Brenztraubensäure mit 16,5 g Glycerin sechs Stunden auf 100° und destilliert hierauf bei 7 mm Druck. Man fängt drei Fraktionen auf, eine kleine wäßrige Vorfraktion bis 100°, eine zweite von 100—120° und eine dritte Hauptfraktion, die zuletzt sehr langsam übergeht von 121—168°. Die erste Fraktion setzt überhaupt keine Krystalle ab, die zweite nur sehr wenig, die meist aus unreinem α-Lacton bestehen, die dritte über 4 g eines bei 56—58° schmelzenden Produktes, im wesentlichen das gesuchte β-Lacton. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhält man das reine β-Lacton vom Schmelzp. 61—62°. In der Krystallform unterscheidet sich das β-Lacton dadurch von der α-Form, daß es derbere Krystalldrusen gibt, in seinen Löslichkeitsverhältnissen ist es dem α-Lacton ähnlich. Es ist, anders wie das α-Lacton, stark hygroskopisch, worauf bei der Isolierung und Reinigung Rücksicht genommen werden muß.

0,1246 g Subst.: 0,2280 g CO_2, 0,0609 g H_2O. — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 7,0 mg Subst. in 118,2 mg Campher ergab $\Delta = 15°$.

$C_6H_8O_4$	Ber.	C 49,98	H 5,59	Mol.-Gew. 144
	Gef.	„ 49,90	„ 5,47	„ 158.

Digitized by Google

Durch Säuren ist das β-Lacton in Glycerin und Brenztraubensäure spaltbar, die genau so wie beim α-Lacton nachweisbar sind, das Glycerin als Tribenzoat, die Brenztraubensäure als Phenylhydrazon. Durch Natronlauge wird der Körper nur an der Esterbindung aufgespalten.

0,5159 g Subst. hatten nach 3 stündigem Stehen von Normalnatronlauge 3,59 ccm gebunden statt der berechneten 3,58 ccm.

Die dem Natriumsalz zugrunde liegende freie Säure läßt sich zwar der Lösung nach Ansäuern durch Äther entziehen, die Produkte bleiben jedoch zunächst ölig. Läßt man sie mindestens eine Woche im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen, so bilden sich unter starker Sublimation bis 10 cm lange Spieße, die aber β-Lacton sind.

Ein Silbersalz der Säure läßt sich analog der α-Form aus dem Natriumsalz durch Umsetzen mit Silbernitrat gewinnen in Form weißer zu Rosetten angeordneten Nädelchen, die von 160° ab braun werden und sich bei 171° zersetzen.

Umsetzung des β-Lactons mit Hydroxylamin. Durch Lösen von β-Lacton in einer wäßrigen Hydroxylaminlösung tritt Umsetzung ein, jedoch bilden sich hier, wofür beim α-Lacton keine Andeutung gefunden wurde, zwei verschiedene Substanzen. Der beim Verdampfen der Lösung bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum verbleibende Rückstand zersetzt sich zwischen 110—143°. Durch mehrfaches Verreiben mit Chloroform kann man den Zersetzungspunkt auf 142—143° steigern. Es liegt die eine, der Analyse nach reine Form der Hydroxamsäure vor.

0,1433 g Subst.: 0,2134 g CO_2, 0,0820 g H_2O. — 9,600 mg Subst.: 0,686 ccm Stickstoff bei 20°, 727 mm.

$C_5H_{11}O_5N$	Ber.	C 40,65		H 6,26		N 7,91
	Gef.	„ 40,61		„ 6,40		„ 7,96.

Sie ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Essigester, besser in Alkohol, Eisessig und Aceton. Löst man den Körper in wenig heißem, absolutem Alkohol, so krystallisieren beim Erkalten farblose derbe Nadeln aus, vom Zersetzungspunkt 116°, die die gleiche analytische Zusammensetzung wie die obige Hydroxamsäure haben.

0,1247 g Subst.: 0,1858 g CO_2, 0,0715 g H_2O. — 12,397 mg Subst.: 0,892 ccm Stickstoff bei 19°, 729 mm.

Digitized by Google

$C_6H_{11}O_5N$	Ber. C 40,65	H 6,26	N 7,91
	Gef. „ 40,64	„ 6,42	„ 8,09.

Die beiden Formen der Hydroxamsäure geben mit Eisenchloridlösung kirschrote Färbung: dagegen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholische Kupferacetatlösung. Die niedriger schmelzende Form gibt sofort einen hellgrünen Niederschlag eines Kupfersalzes, während die höher schmelzende Form zunächst klar bleibt und erst ganz allmählich im Verlaufe von vielen Tagen einen Niederschlag absetzt. Ob dieser Unterschied dadurch zu erklären ist, daß in der niedrig schmelzenden Form der Hydroxylaminrest der freien Hydroxylgruppe des Glycerinrestes näher steht als in der anderen Form, so daß die Möglichkeit zur Bildung eines inneren komplexen Kupfersalzes eher gegeben ist, muß später erst geklärt werden.

Umsetzung des β-Lactons mit Ammoniak. Auch das Amid des β-Lactons ist durch Reduktion aus der Hydroxamsäure mit katalytisch erregtem Wasserstoff darstellbar, bequemer gewinnt man es durch Umsetzung des entsprechenden Lactons mit Ammoniak in absolut alkoholischer Lösung, ganz analog wie das Amid der α-Säure. Man dampft nach dreistündiger Einwirkung des Ammoniaks auf das Lacton das Gemisch vollständig ein, wobei ein beim Reiben rasch fest werdendes Öl zurückbleibt. Nach Umkrystallisieren aus Essigester schmelzen die erhaltenen Nadeln bei 91°. Sie sind unlöslich in Äther und lösen sich in der Hitze leicht in Alkohol und Essigester. Die Zusammensetzung ist die erwartete.

0,1202 g Subst.: 0,1977 g CO_2, 0,0739 g H_2O. — 6,341 mg Subst.: 0,496 ccm N (20°, 724 mm).

$C_6H_{11}O_4N$	Ber. C 44,69	H 6,88	N 8,70
	Gef. „ 44,86	„ 6,88	„ 8,68.

Dieses Amid ist gleichfalls benzoylierbar, es entsteht ein Monobenzoylderivat. Alle Derivate des β-Lactons verhalten sich also vollständig wie die des α-Lactons. Zur Gewinnung des Benzoylkörpers löst man je 1,2 g Amid in 10 ccm Wasser, setzt 2,1 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser zu und, nachdem beide Lösungen stark abgekühlt sind, weiter 5,2 g Benzoylchlorid. Beim Schütteln setzt sich ein allmählich fest werdendes Öl ab, das, aus Wasser umkrystallisiert, weiße Krystalle vom Schmelzp. 121° bildet.

Digitized by Google

0,1755 g Subst.: 0,3792 g CO_2, 0,0918 g H_2O. — 5,125 mg Subst.: 0,245 ccm N (18,5°, 734 mm).

$C_{13}H_{15}O_5N$	Ber.	C 58,85	H 5,7	N 5,28
	Gef.	„ 58,93	„ 5,85	„ 5,40.

Der Schmelzp. 121° des Benzoylkörpers liegt dem des entsprechenden α-Amids 125° so nahe, daß man an eine Identität glauben könnte. Der Punkt wurde genauer untersucht, weil an dieser Stelle vielleicht ein Übergang der β-Reihe in die α-Reihe erzielt war oder umgekehrt. Es war nicht der Fall. Einmal ergaben die Benzoylkörper, miteinander gemischt eine deutliche Schmelzpunktdepression von über 20°, das Gemisch schmolz bei 102°. Außerdem ließ sich aus den beiden Benzoylkörpern die Säuregruppe durch Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak wieder abspalten, wobei das betreffende Amid zurückerhalten wurde, von dem bei der Darstellung ausgegangen war. Da die Schmelzpunkte der beiden Amide um 50° auseinander liegen, ist hier keine Verwechslung möglich.

Das dimere Produkt.

Stellt man das α-Lacton aus Glycerin und Brenztraubensäure bei Gegenwart von Thionylchlorid her, so entstehen, wie schon erwähnt, wechselnde Mengen des dimeren Produktes, besonders reichlich bei energischer Einwirkung und Weglassen von Äther als Verdünnungsmittel. Infolge der Schwerlöslichkeit des Dimeren in Äther ist seine Abtrennung vom leicht löslichen α-Lacton sehr einfach. In dem Rohprodukt steckt anscheinend noch eine weitere Substanz, die beim Umkrystallisieren aus viel Essigester in der Mutterlauge bleibt. Man erhält das umkrystallisierte Dimere in Form glänzender, weißer Plättchen vom Schmelzp. 244°. Die meisten organischen Lösungsmittel vermögen sehr wenig davon aufzunehmen, etwas mehr Essigester und Alkohol in der Hitze. In Wasser ist es unlöslich.

0,1215 g Subst.: 0,2242 g CO_2, 0,0618 g H_2O. — 10,8 mg Subst., gelöst in 219,8 mg Campher, geben eine Schmelzpunktsdepression D = 7°.

$(C_6H_8O_4)_2$	Ber.	C 49,98	H 5,59	Mol.-Gew 288,1
	Gef.	„ 50,33	„ 5,69	„ 281 .

Die Substanz erweist sich als äußerst widerstandsfähig. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt, so sind kleinere Mengen selbst bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar, im Vakuum ist sie sublimierbar, lebhafter von etwa

Digitized by Google

140° ab. Durch Säuren ist sie spaltbar, jedoch erheblich schwerer als die monomeren Produkte. Man muß 2 g der Substanz schon 7 Stunden mit 30 ccm einer 10-proc. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmen, um Lösung zu erzielen. Dabei erfolgt vollständige Spaltung in Glycerin und Brenztraubensäure, die genau wie bei den anderen Spaltungen nachweisbar sind. Der dimere Körper reagiert andererseits mit Ammoniak, aber auch hier sind stärkere Bedingungen notwendig wie beim α- oder β-Lacton. Alkoholisches Ammoniak greift kaum an, es bedarf dazu mindestens vierstündigen Schüttelns mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak in 30-facher Menge bei Zimmertemperatur, bis der Körper unter völliger Lösung reagiert hat. Das Hauptprodukt der Reaktion ist das *Amid der β-Säure*, das man gewinnen kann, wenn man im Vakuum zur Trockne eindampft und den halbfesten Rückstand mit Essigester in der Hitze auszieht. Beim Einengen des Essigesterauszuges krystallisiert das β-Amid aus. Man muß jedoch von einem dimeren Produkt ausgehen, das aus Essigester umkrystallisiert ist, sonst liegt der Schmelzpunkt des isolierten Amids zu niedrig, eine Andeutung dafür, daß das ursprüngliche Rohprodukt nicht ganz einheitlich ist.

0,1287 g Amid (aus Dimeren): 0,2100 g CO_2, 0,0825 g H_2O. — 19,685 mg Subst. verbr. 8,43 ccm $^n/_{70}$-Schwefelsäure (Kjeldahl). — 0,1287 g Subst. in 12,6 g Essigester geben Siedep.-Erh. $\Delta = 0{,}172°$.

$C_6H_{11}O_4N$	Ber. C 44,69	H 6,88	N 8,70	Mol.-Gew. 161.
	Gef. „ 44,50	„ 7,17	„ 8,57	„ „ 166.

Auch das *Benzoylderivat* war mit demjenigen aus β-Lacton identisch.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die bereitwillige Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung von Mitteln und Genehmigung eines Stipendiums an den einen von uns (M. Schütze) zu großem Danke verpflichtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Ozon auf Äther und Alkohole;

von *F. Gottwalt Fischer.*[1])

[Aus dem chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

[Eingelaufen am 12. Oktober 1929.]

Die Reaktionsfähigkeit der Äther gegen Sauerstoff und gegen Ozon bildet eine auffallende Eigenschaft dieser umsetzungsträgen Körperklasse. Sie ist daher schon früh und vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne jedoch in ihrer Eigenart bisher genügend erkannt worden zu sein.

Da die Aufklärung dieser Reaktionen Bemerkenswertes über die Vorgänge der Autoxydation und der Ozoneinwirkung überhaupt zu geben verspricht, ist ihre Bearbeitung in Angriff genommen worden.

Im folgenden wird über das Verhalten von Äthern des Typus $R.CH_2.O.CH_2.R$ gegen Ozon berichtet, und über einige Versuche mit primären Alkoholen, die sich daran angeschlossen haben.

Mit Ozon behandelter Äthyläther wirkt stark oxydierend. Diese Beobachtung von C. F. Schönbein[2]) gehört zu den frühesten über die Einwirkung des „ozonisirten Sauerstoffs" auf organische Substanzen. L. von Babo[3]) verfolgte sie weiter und wies unter den Oxydationsprodukten Wasserstoffsuperoxyd, Acetaldehyd und Essigsäure nach. Berthelot[4]) erhielt beim Verdampfen von ozonisiertem Äthyläther das „Äthylperoxyd", eine explosive, sirupöse Flüssigkeit, der er auf Grund indirekter Bestimmungen die Formel $(C_2H_5)_4O_3$ zuwies. C. Harries[5]) zeigte, daß diesem Produkte nach der Destillation keine konstante Zusammensetzung zukommt, daß es jedenfalls viel

[1]) Vorgetragen bei der Tagung Südwestdeutscher Chemiedozenten zu Freiburg i. Br. am 27. April 1929.

[2]) J. pr. **66** [3], 273 (1855).

[3]) A. Spl. 2, 265 (1862—1863); A. **140**, 348 (1866).

[4]) C. r. **92**, 895 (1881); A. ch. (5) **27**, 229 (1882); vgl. auch Dunstan u. Dymond, Soc. **57**, 584 (1890), und Engler u. Wild, B. **29**, 1929 (1896).

[5]) A. **343**, 311 (1905).

Digitized by Google

weniger Kohlenstoff enthält, als die Berthelotsche Formulierung ausdrückt. Die Gefährlichkeit der Substanz hielt von weiteren Untersuchungen ab.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion zunächst am *iso-Amyläther* studiert und dann die Gleichartigkeit ihres Verlaufes auch bei anderen Äthern (Methyläther, Äthyläther, Butyläther, iso-Amyläthyläther, Benzyläther) nachgeprüft.

Die erste auffallende Feststellung war, daß 75—90 Proc. vom Oxydationsvermögen des vom Äther verbrauchten Ozons (1 Ozon zu 2 Oxydationsäquivalenten berechnet) im Reaktionsgemisch erhalten bleiben.

Die Einwirkung *eines* Moleküls Ozon liefert also in Hauptreaktion *ein* Atom aktiven Sauerstoffs.

In welcher Form liegt dieser aktive Sauerstoff vor? Auch bei völligem Ausschluß von Wasser befindet sich unter den Reaktionsprodukten Wasserstoffsuperoxyd.

Trockenes Palladiummohr oder Braunstein, die auf Ozonide unwirksam sind, rufen im ozonisierten Äther sofort lebhafte Sauerstoffentwicklung hervor. Aus iso-Amyl- oder Benzyläther scheiden sich beim Ozonisieren Tröpfchen von konz. Wasserstoffsuperoxyd aus, die abzentrifugiert werden können.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß als primäres Einwirkungsprodukt von Ozon entstanden sein. Seine Bildung als hydrolytisches Spaltstück eines Ozonids ist ausgeschlossen, denn Wasser kann nur auf Kosten der in der Bilanz der Oxydationswerte fehlenden 10—25 Proc. entstanden sein, entweder durch Einwirkung von Ozon auf das organische Substrat oder auf Hydroperoxyd selbst, und das würde nicht genügen, um die gebildete und z. B. beim iso-Amyläther abgetrennte Wasserstoffsuperoxydmenge zu erklären. Der fehlende Betrag an aktivem Sauerstoff ist allerdings am besten durch Wasserbildung zu verstehen.

Nicht alle Reaktionen der ozonisierten Äther lassen sich jedoch durch die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd deuten. Der aktive Sauerstoff muß teilweise auch in anderer Bindungsweise vorliegen.

Digitized by Google

Nach Reduktion des ozonisierten Äthers, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurde, ließ sich in kleinen Mengen der seinem Alkoholradikal entsprechende *Aldehyd* isolieren:

$$\text{I}\quad R.CH_2.O.CH_2.R + O_2 \longrightarrow 2\,R.CHO + H_2O_2.$$

Nun ist es bekannt[1]), daß Aldehyde und Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Di-oxyalkyl-peroxyden reagieren:

$$2\,R.CHO + H_2O_2 \rightleftharpoons R.CH(OH).O.O.CH(OH).R$$

und die Annahme lag daher nahe, daß die starken Oxydationswirkungen der ozonisierten Äther auf diese Peroxyde zurückzuführen seien.

Durch verschiedene Umsetzungen ließ sich tatsächlich die Anwesenheit von Di-oxyalkyl-peroxyden in den Reaktionsmischungen feststellen. Sie entstehen sekundär aus Aldehyd und Hydroperoxyd, nicht etwa durch Umlagerung eines Additionsproduktes von Ozon an Äther.

Das „Äthylperoxyd" $(C_2H_5)_4O_2$ von Berthelot[2]) und das von Harries untersuchte Produkt der Äthyläther-Ozonisation enthielten höchstwahrscheinlich Di-oxyäthyl-peroxyd, mit Hydroperoxyd vermischt. Darauf weisen die von diesen Autoren angegebenen Analysen und Reaktionen hin, zum Beispiel die Spaltung mit Wasser in Acetaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Menge des entstandenen Aldehyds genügt bei weitem nicht, um nach Gleichung I den ganzen Betrag des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds zu erklären.

Als weitere, quantitativ überwiegende Reaktion, die ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd liefern muß, wurde die Bildung von *Ester* nachgewiesen:

$$\text{II}\quad R.CH_2.O.CH_2.R + O_2 \longrightarrow R.CO.O.CH_2.R + H_2O_2.$$

Beim iso-Amyläther z. B. konnte durch sorgfältige Fraktionierung *iso-Valeriansäure-iso-amylester* in einer Menge isoliert werden, die 70—80 Proc. des aus dem Ozonverbrauch

[1]) L. Legler, B. 14, 602 (1881); B. 18, 3343 (1885); A. 217, 381 (1883); J. U. Nef, A. 298, 328 (1897); A. Baeyer u. V. Villinger, B. 33, 2479 (1900); H. Wieland u. A. Wingler, A. 431, 301 (1923).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

sich berechnenden Gesamtumsatzes betrug. Die Spaltung zum Aldehyd nach Gleichung I ist bei diesem Äther sehr gering, während beim Benzyl-, Methyl- und Äthyläther die Esterbildung zugunsten der Aldehydspaltung etwas zurücktritt.

Beim Destillieren der Produkte der Butyl- und iso-Amyläther-Ozonisation wurden außerdem Fraktionen erhalten, die als *Ameisensäure-ester* des dem Äther zugrunde liegenden Alkohols identifiziert wurden:

$$\text{III}\quad R.CH_2.O.CH_2.R + O_2 \longrightarrow R.CH_2.O.CHO.$$

Ihre Bildung bedingt das Auftreten eines zweiten Spaltstückes, eines Aldehyds oder einer Säure. Sein Nachweis ist jedoch bisher nicht gelungen, vermutlich infolge der störenden Gegenwart des nächsthöheren Aldehyds.

Unter den genannten Ergebnissen ist vor allem die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Abwesenheit von Wasser, als direktes Reduktionsprodukt von Ozon bemerkenswert, da es bisher bei der Ozonisation organischer Substanzen meistens als hydrolytisches Spaltstück primär entstehender Ozonide beobachtet und daher offenbar auch stets so gedeutet worden war.[1])

So erklärt z. B. C. Harries[2]) das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei der Ozonisation gesättigter Alkohole durch die Annahme, daß ein Molekül Ozon mit drei Molekülen Alkohol zu einem Peroxyd reagiert, welches zum Teil in Aldehyd und Wasser zerfällt; das so entstehende Wasser macht dann Wasserstoffsuperoxyd aus dem Peroxyd frei.

Die Beobachtungen bei der Ozonisation der Äther machen es wahrscheinlich, daß Ozon auch von anderen oxydablen organischen Substanzen direkt zu Wasserstoffsuperoxyd hydriert werden kann. Von diesem Gesichts-

[1]) Über die H_2O_2-Bildung aus Ozon und Jodwasserstoffsäure, siehe F. P. Treadwell u. E. Anneler, Z. a. Ch. 48, 86 (1906); E. H. Riesenfeld u. F. Bencker, Z. a. Ch. 98, 167 (1916).

[2]) A. 343, 325 (1905).

Digitized by Google

punkt aus wurde das Verhalten einiger primären Alkohole (Methylalkohol, Äthylalkohol, iso-Amylalkohol) nachgeprüft.

Aus älteren Beobachtungen ist bekannt[1]), daß gesättigte Alkohole von Ozon zu Aldehyd und Säure oxydiert werden. C. Harries[2]), der die Reaktion mit Äthylalkohol studiert hat, erhielt eine explosive Flüssigkeit von Peroxydeigenschaften; ihre Natur blieb ungeklärt, es wurde nur gezeigt, daß sie vom Baeyerschen Äthylhydroperoxyd[3]) verschieden ist.

Auch bei den untersuchten Alkoholen bleiben im Reaktionsgemisch 60—70 Proc. vom Oxydationswert des verbrauchten Ozons erhalten.

Die Hauptreaktion führt zur Säure und es geht aus dem Verhältnis ihrer Menge zum verbrauchten Ozon und zum Oxydationswert der Mischung hervor, daß sie nach Gleichung:

$$\text{IV}\quad R.CH_2OH + O_2 \longrightarrow R.COOH + H_2O_2$$

entstanden ist. Der dritte Ozonsauerstoff tritt also wie bei den Äthern in das organische Molekül ein.

Daneben findet man zu etwa $^1/_3$—$^1/_5$ der Säuremenge *Aldehyd* vor, dessen Bildung am wahrscheinlichsten durch Gleichung:

$$\text{V}\quad R.CH_2OH + O_2 \longrightarrow R.CHO + H_2O + O_2$$

erklärt wird.

Der Aldehyd reagiert mit Hydroperoxyd weiter und es ist daher verständlich, daß die ozonisierten Alkohole die Reaktionen der Di-oxyalkyl-peroxyde geben.

Die meisten Umsetzungen der Äther lassen sich aus der ungesättigten Natur des „basischen" Brückensauerstoffs verstehen; es sind seine Restaffinitäten, welche die Äther zu Additionen befähigen und sie dadurch mit Äthylenabkömmlingen[4]) oder noch besser mit tertiären Aminen vergleichbar erscheinen lassen.

[1]) Literaturübersicht bei E. Fonrobert, Das Ozon, Enke in Stuttgart 1916, S. 130.

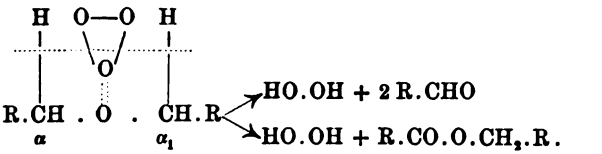
[2]) A. **374**, 315 (1910). [3]) B. **34**, 738 (1901).

[4]) Unterscheidend ist allerdings der salzartige Charakter der Oxoniumkomplexe.

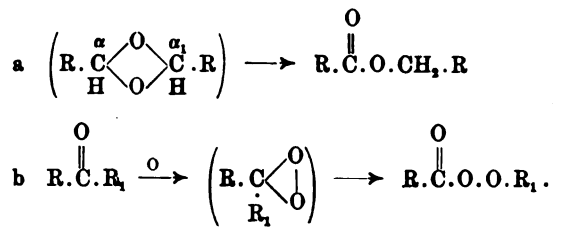
Digitized by Google

Beim Versuch einer Deutung der Reaktionsfähigkeit der Äther gegen Ozon (und der noch auffallenderen gegen molekularen Sauerstoff) wird man annehmen, daß der Angriff mit einer Anlagerung an den Brückensauerstoff beginnt. Sind dessen Valenzen abgesättigt, wie in einer Lösung der Äther in Schwefelsäure, so ist tatsächlich Ozon wirkungslos.

Das Anlagerungsprodukt zerfällt jedoch auch bei tiefer Temperatur, im Gegensatz zu den vielen bekannten beständigen Verbindungen des „vierwertigen" Sauerstoffs.[1]) Dabei wird Ozon zu Hydroperoxyd reduziert; das Äthermolekül spaltet sich beim Entzug der zwei Wasserstoffatome unter Aufnahme des dritten Ozonsauerstoffs in zwei Moleküle Aldehyd oder festigt sich wieder unter Bildung der Estergruppierung:



Die Annahme einer symmetrischen Dehydrierung (in α und α_1, wie im Formelbild angedeutet) erklärt die Aldehydbildung (Gleichung I) am besten. Um damit gleichzeitig auch die vorherrschende Reaktion, die Esterbildung (Gleichung II), verständlich zu machen, muß man die Wanderung eines Wasserstoffatoms von α nach α_1 annehmen (a):



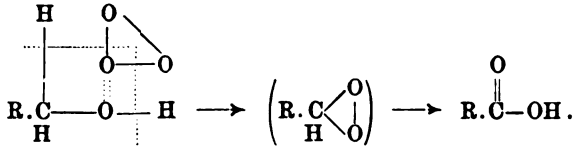
Diese Umgruppierung wäre mit der Peroxydumlagerung vergleichbar, die A. von Baeyer bei der Oxydation

[1]) Übersicht bei P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Enke in Stuttgart, 1927, S. 51 f.

Digitized by Google

cyclischer Ketone[1]), C. Harries[2]) und andere Autoren[3]) bei der Spaltung von Ozoniden beobachteten. Bei jener Reaktion (b) wird neben dem schon vorhandenen Carbonyl eine Sauerstoffbrücke erzeugt, in unserem Falle (a) entsteht in der Nachbarschaft des vorhandenen Äthersauerstoffs eine Carbonylgruppe.

Analog läßt sich die Säurebildung aus einem primären Alkohol formulieren[4]):



In Versuchen, über die noch berichtet werden soll, wurde die Häufigkeit ähnlicher Umlagerungen bei Ozoniden und Moloxyden beobachtet. Daher erscheint die andere Erklärungsmöglichkeit der Esterbildung, die Annahme eines direkten Austausches zweier Wasserstoffe aus einer Methylengruppe gegen den dritten Ozonsauerstoff nicht wahrscheinlicher.

Die Bildung der Ameisensäure-ester (Gleichung III) läßt sich formal durch asymmetrische Dehydrierung des Äthers in α- und β-Stellung und weitere Ozoneinwirkung unter Sprengung der Kohlenstoffkette deuten, bleibt aber in ihrem Verlauf ungeklärt.

Sie soll bei der Autoxydation der Äther genauer untersucht werden, welche, wie in Fortsetzung dieser Untersuchung festgestellt wurde, zu den gleichen Endprodukten wie die Ozonisation führt.

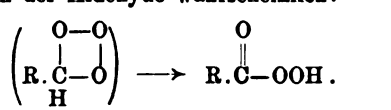
---

[1]) B. **33**, 858 (1900).

[2]) B. **43**, 1432 (1910); A. **374**, 297 (1910).

[3]) Z. B.: Lebedew, C. **1911**, II, 1915; **1914**, I, 1402.

[4]) Eine gleichartige Wanderung ist auch bei der Persäurebildung durch Autoxydation der Aldehyde wahrscheinlich:



Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Im Gegensatz zu organischen Substanzen mit Lückenbindungen reagieren Äther und Alkohole nicht so schnell mit Ozon, daß sie es beim einfachen Durchleiten eines ozonhaltigen Sauerstoffstromes völlig verbrauchen würden. Zur Ermittlung des in den einzelnen Versuchen tatsächlich zur Einwirkung gelangten Agens war es daher notwendig, sowohl die Menge des in das organische Substrat eingeleiteten, als auch die des unverbraucht durchgegangenen Ozons zu bestimmen.

Zu den Ozonisationen wurde über Phosphorpentoxyd getrockneter Sauerstoff von 2—3 Proc. Ozongehalt verwendet. Nach dem Verlassen des 5-Röhren-Ozonisators perlte der Gasstrom in rascher Folge von kleinen Blasen an der Glasspirale einer Schliff-Waschflasche entlang, 25 cm durch die organische Flüssigkeit. Seine Geschwindigkeit (12 bis 15 Liter/Stunde) wurde während der einzelnen Versuche mit Hilfe eines Strömungsmanometers konstant gehalten. Dadurch erreichte man, daß in der Zeiteinheit gleiche Ozonmengen eingeleitet wurden, da auch die Konzentration des Ozons im Laufe einer Ozonisation konstant blieb.

In einer zweiten Waschflasche, die der ersten angeschmolzen war, wurde jodometrisch (mit 30 ccm $^n/_{10}$-KJ-Lösung, der Borsäure zugesetzt war) die Ozonmenge quantitativ ermittelt, die in einer Minute diese Flasche erreichte.

Eine Doppelbestimmung wurde *vor* dem Einfüllen des Äthers oder Alkohols ausgeführt, 5 Minuten nachdem der Ozonisator in Betrieb gesetzt war und der Sauerstoffstrom einen konstanten Ozongehalt aufwies, und eine andere zur Kontrolle *am Ende* des Versuches. Sie gaben, auf die ganze Ozonisationsdauer umgerechnet, die gesamte eingeleitete Ozonmenge an.

Während des Versuches wurde das Ozon, welches unverbraucht durch den Inhalt der ersten Waschflasche die zweite erreichte, öfters (bei längeren Ozonisationen alle 15 Minuten) bestimmt.

Seine Menge nahm, nachdem die Sättigung der organischen Flüssigkeit erreicht war, stetig etwas zu.

Im folgenden wird der Kürze halber statt der einzelnen Titrationen das gesamte zur Einwirkung gelangte Ozon und das aufgenommene, wie es sich durch Abzug des unverbraucht durchgeströmten ergibt, in Oxydationsäquivalenten/1000 angegeben (Ox.-Äq. = ccm n-Jodlösung). Zwei Oxydationsäquivalente entsprechen 1 Ozon. Die nach der Ozonisation im Reaktionsgemisch vorhandene Gesamtmenge des aktiven Sauerstoffs, welche durch Titration eines aliquoten Teiles jodometrisch ermittelt wurde, ist ebenfalls in ccm n-Jodlösung angegeben.

Digitized by Google

Die *Äther* wurden durch dreistündiges Erhitzen am Rückfluß mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes an gepulvertem Natriumamid, Abdestillieren, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser, Vortrocknen mit Calciumchlorid, Erhitzen über Natrium und Abdestillieren gereinigt. Dadurch erhielt man konstant siedende, völlig alkohol- und aldehydfreie Präparate, wie durch die Prüfung auf aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff und mit fuchsinschwefliger Säure festgestellt wurde.

Die *Alkohole* wurden durch Zugabe von wenig Natrium und Abdestillieren wasserfrei erhalten.

Ozonisation von Di-isoamyläther.

Ozonisierter iso-Amyläther gibt eine starke Titanpersäure- und Überchromsäure-Reaktion, scheidet aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod aus; aus einer neutralen KJ-Lösung wird etwas Jod ausgeschieden, dann setzt Sauerstoffentwicklung ein. Barytwasser fällt Bariumsuperoxyd, Braunstein und Palladiummohr rufen sofort eine lebhafte Bildung von Sauerstoffblasen hervor. Beim Erhitzen beginnt von etwa 90° an ebenfalls Sauerstoffentwicklung, die bei 110—120° sehr stark wird. Dabei scheiden sich Wassertropfen aus. Durch längere Ozonisation wird iso-Amyläther inhomogen; es bilden sich wasserhelle Tröpfchen, die sich abzentrifugieren und als konz. Wasserstoffsuperoxyd identifizieren lassen.

Doch ist nicht der ganze aktive Sauerstoff im ozonisierten Äther als Wasserstoffsuperoxyd vorhanden. Der sofortigen Ausscheidung von Jod aus schwefelsaurer KJ-Lösung folgt eine viel langsamer stattfindende. Auch nach mehrfachem Ausschütteln mit Eiswasser zeigt der Äther Oxydationswirkungen; die Einwirkung von Palladiummohr und Wasser in der Kälte genügt ebenfalls nicht, um sie zu beseitigen. Feuchtes Benzidinpapier wird gebläut, p-Tetramethyl-diaminodiphenylmethan-Papier bleibt unverändert.

Durch Schütteln mit einer Fe(II)-Sulfatlösung oder mit Zinkstaub und Wasser wird unter starker Wärmeentwicklung völlige Reduktion bewirkt.

Abtrennung von Wasserstoffsuperoxyd.

20 ccm iso-Amyläther wurden 6 Stunden bei 0° ozonisiert. Eingeleitet 311,0, aufgenommen 173,0, im Gemisch

Digitized by Google

vorhanden 145,2 Oxydations-Äquiv. (entspr. ccm n-Jod). Der ozonisierte Äther, der von ausgeschiedenen Tröpfchen stark getrübt war, wurde mit 100 ccm niedrig siedendem, trocknem Petroläther versetzt, in Kältemischung gekühlt und durch ein Faltenfilter gegossen. Filter und Ozonisationsgefäß wurden mit Petroläther mehrfach nachgespült und dann mit Wasser ausgewaschen. Im Wasser waren 33,6 Ox.-Äq. Hydroperoxyd (sicherlich nur ein Teil der gebildeten Gesamtmenge, da die Petrolätherlösung noch starke Hydroperoxyd-Reaktionen gab, z. B. Sauerstoffentwicklung bei Zugabe von Braunstein). Die wäßrige Lösung enthielt außer Spuren von Aldehyd keine organische Substanz.

In Vorversuchen wurde das Hydroperoxyd aus dem unverdünnten ozonisierten Äther in Spitzgläschen abzentrifugiert und dann abgehebert. Man erhielt so nur kleinere Mengen von wechselnder Konzentration, mit Wasser, Aldehyd und Äther vermengt.

In den verschiedenen Versuchen wurden im Reaktionsgemisch Oxydationswerte von 70—90 Proc. des aufgenommenen Ozons titriert. Der fehlende Rest wird auf Kosten der Oxydation von Hydroperoxyd durch Ozon[1]) zu setzen sein, da er bei kürzeren Ozonisationen kleiner, bei längeren größer war. Die Menge des dadurch gebildeten Wassers würde aber nicht genügen, um das Hydroperoxyd aus einem etwaigen Ozonid hydrolytisch zu spalten, wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt.

Isolierung der organischen Produkte.

35 ccm iso-Amyläther wurden 7 Stunden bei 0° ozonisiert. Eingeleitet 357,0, aufgenommen 211,0, im Reaktionsgemisch 161,0 Ox.-Äq.

Z. B.: 1 ccm des Äthers machte aus KJ in Eisessig 46,0 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung frei, davon 29,8 in 5 Minuten, weitere 16,2 im Laufe einer Stunde. 1 ccm Äther bei 0° titriert, entfärbte unter Sauerstoffentwicklung 18,7 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. Es war sehr wenig Säure gebildet worden: 1 ccm Äther verbrauchte bei 0° nur 0,26 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

---

[1]) Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd siehe Engler u. Wild, B. 29, 1940 (1896); Arnold u. Mentzel, B. 35, 2905 (1902).

Digitized by Google

Das Ozonisationsgemisch (24 g) wurde zweimal mit je 10 ccm Eiswasser ausgeschüttelt (im Wasser war Hydroperoxyd, entsprechend 75 Proc. des Gesamtoxydationsvermögens, vorhanden) und dann so lange mit Zinkstaub in wenig Wasser (Eisstückchen) geschüttelt, bis die Titansulfat-Reaktion negativ war. Man dekantierte vom Zinkschlamm, trocknete und fraktionierte mit einem Widmer-Aufsatz:

I. 71—90°, 0,7 g; II. 115—123°, 3 g; III. 174—178°; IV. 186 bis 190°, 13 g; sehr wenig Rückstand.

Fraktion I bestand in der Hauptmenge aus *iso-Valeraldehyd* (p-Nitrophenyl-hydrazon Schmelzp. 100—101° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol); Fraktion II war *iso-Amylformiat* (Verseifung, Nachweis der Ameisensäure); Fraktion III bestand im wesentlichen aus unverändertem Äther; Fraktion IV nach nochmaliger Fraktionierung aus reinem *iso-Valeriansäure-iso-amylester* (Siedepunkt 188—190°).

0,3750 g Substanz verbrauchten für die Verseifung 11,02 ccm $^n/_5$-methylalk. KOH, ber. 10,89 ccm.

Nach Verseifung der ganzen Menge wurde die iso-Valeriansäure in das Amid übergeführt. Schmelzp. 133 bis 135° (zweimal aus Alkohol krystallisiert).

In anderen Versuchen änderte sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte nicht wesentlich. In einem Ansatz wurde der ozonisierte Äther durch vorsichtige Zugabe einer gesättigten Fe (II)-Sulfatlösung (Eiskühlung) reduziert und dann mit Kaliumbicarbonat entsäuert (0,3 g uneinheitliche Säure). Die erhaltene Aldehydmenge war hierbei geringer.

Das zweite Spaltstück, welches bei Bildung des Ameisensäure-esters entstehen muß (vielleicht iso-Butyraldehyd oder iso-Buttersäure) konnte nicht identifiziert werden.

Ozonisation von Dimethyläther.

Der Äther wurde durch Zugabe von Wasser aus seiner Lösung in konz. Schwefelsäure befreit, über Calciumchlorid getrocknet und mit Aceton–Kohlensäureschnee kondensiert. Auch die Ozonisationen wurden bei der Temperatur der Aceton–Kohlensäure-Mischung ausgeführt.

Das Ozon löst sich im Äther mit veilchenblauer, leuchtender Farbe, die beim Unterbrechen der Zufuhr in einigen

Digitized by Google

Minuten verschwindet. Dieser Versuch, der auch mit anderen Äthern ausgeführt werden kann, zeigt augenfällig, daß auch bei dieser tiefen Temperatur Einwirkung stattfindet.

30 g Dimethyläther wurden 5 Stunden 15 Minuten ozonisiert. An den Wandungen der zweiten Waschflasche, die ebenfalls mit Aceton–Kohlendioxydschnee gekühlt war, hatte sich ein eisblumenähnlicher Beschlag von *Di-oxymethyl-peroxyd* gebildet (Schmelzp. 40—42°, Reaktionen).[1]) Beim Verdampfen des ozonisierten Äthers durch langsames Erwärmen auf Zimmertemperatur entwich mit den Dämpfen kein Formaldehyd (Einleiten in Methanol, negative Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure) wohl aber Ameisensäure-methylester (Geruch), auf dessen Isolierung jedoch verzichtet wurde. Es hinterblieb eine stechend riechende, sirupöse, mit Wasser, Alkohol und Äther mischbare Flüssigkeit. Sie gab die Reaktionen auf freies Hydroperoxyd, die auf Dioxymethyl-peroxyd, und enthielt Ameisensäure.

Z. B.: 0,0453 g schieden 12,50 ccm $^n/_{10}$-Jod aus, verbrauchten, bei − 5° titriert, 0,75 ccm $^n/_{10}$-NaOH und nach weiterem Zusatz von Lauge und Erwärmen noch 2,20 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Formaldehydbestimmung nach Blank und Finkenbeiner).[2])

Auch bei anderen Ozonisationen bestand der Rückstand aus etwa 50 Proc. H_2O_2 (teilweise als Dioxymethylperoxyd gebunden), 15 Proc. Formaldehyd und 10 Proc. Ameisensäure. Es war nicht möglich, das Dioxymethylperoxyd krystallin zu erhalten. Beim Abkühlen in CO_2-Aceton schied sich nur H_2O_2 in glitzernden Krystallen aus, bei Vakuumsublimationen erfolgten meistens heftige Verpuffungen. Daher wurde durch Zugabe einer konz. Ammonsulfatlösung das Hexamethylen-triperoxyd-diamin gefällt, von den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.[3])

Ozonisation von Diäthyläther.

Ozonisierter Äthyläther zeigt, mit Ausnahme der Hydroperoxyd-Ausscheidung, alle Reaktionen, die beim

[1]) H. Wieland u. A. Wingler, A. 431, 301 (1923).
[2]) B. 31, 2979 (1898).
[3]) A. Baeyer u. V. Villiger, B. 33, 2486 (1900).

Digitized by Google

ozonisierten Amyläther geschildert wurden; sie lassen auf das Vorhandensein von freiem Hydroperoxyd neben einem Dioxyalkyl-peroxyd (in diesem Falle Di-oxyäthyl-peroxyd) schließen. Beim Äthyläther ist deutlich zu erkennen, daß die Peroxydbildung sekundär, aus Hydroperoxyd und Acetaldehyd stattfindet, nicht etwa durch direkte Umgruppierung eines Anlagerungsproduktes von Ozon an Äther. Im Laufe der Ozonisation werden vom Sauerstoffstrom geringe Acetaldehydmengen mitgerissen, sofort nach ihrer Unterbrechung läßt sich am Geruch und mit fuchsinschwefliger Säure im Äther Acetaldehyd nachweisen, dagegen ist kurze Zeit nachher der Geruch verschwunden, und die fuchsinschweflige Säure-Reaktion ist nur beim Erwärmen oder nach Zusatz von Zinkstaub positiv.

35 ccm Äthyläther 30 Minuten bei 0° ozonisiert. Eingeleitet 25,2, aufgenommen 21,0, im Gemisch erhalten 17,7 Ox.-Äq. Nach dem Eindunsten im Exsiccator wurde der *Acetaldehyd* neben *Hydroperoxyd* durch Oxydation zu Jodoform mit alkalischer Jodlösung bestimmt.[1]) Die Menge des freien Hydroperoxyds konnte im Parallelversuch durch Titration mit Permanganat bei 0°, die des gesamten Hydroperoxyds durch Jodausscheidung in schwefelsaurer Lösung ermittelt werden.

In verschiedenen Ozonisationen schwankten die Werte zwischen $^1/_5$ und $^1/_4$ Mol Aldehyd pro Mol H_2O_2.

Der *Acetaldehyd* wurde als p-Nitrophenylhydrazon (Schmelzp. 126—127°) identifiziert.

Säure entsteht nur in verschwindender Menge.

Aus 50 ccm Äthyläther, die 8 Stunden bei 0° ozonisiert worden waren, wurden nach Reduktion mit Zinkstaub und dreifacher Fraktionierung (Widmer-Aufsatz) 5 g reines *Äthylacetat* erhalten. Siedep. 74—77°. Verseifung und Nachweis der Essigsäure.

Es ließ sich nicht eindeutig entscheiden, ob auch Äthylformiat entstanden war.

Die Lösung von Äthyläther in konz. Schwefelsäure wird von Ozon nicht im geringsten angegriffen.

Auch Sulfomonopersäure oxydiert in der Kälte nicht. Bei einer auf 80—90° erwärmten Mischung von 30 Proc.

[1]) H. Wieland u. H. Lövenskiold, A. **436**, 249 (1924).

Digitized by Google

Hydroperoxyd und konz. Schwefelsäure bewirkt Zugabe von iso-Amyläther eine von starker Selbsterwärmung begleitete stürmische Sauerstoffentwicklung; der Äther selbst wird jedoch kaum angegriffen.

Ozonisation von Dibutyläther.

Der ozonisierte Äther zeigt die beim iso-Amyläther geschilderten Eigenschaften. Die Sauerstoffentwicklung beim Erhitzen beginnt schon bei 50°, bei 90° ist sie sehr stark.

40 ccm Dibutyläther wurden 7 Stunden 25 Minuten bei 0° ozonisiert. Eingeleitet 320,4, aufgenommen 209,2, im Gemisch titriert 192,2 Ox.-Äq.

35 ccm wurden fünfmal mit je 5 ccm Eiswasser ausgeschüttelt (im Wasser 140,0 Ox.-Äq. H_2O_2, wenig Butyraldehyd), mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert und wie üblich aufgearbeitet. Die Fraktionierung (Widmer-Aufsatz) ergab: 1,0 g *Butyraldehyd* (Siedep. 66—72°, p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 84—86°), 3,9 g *Butylformiat* (Siedep. 107—108°, Verseifung und Nachweis von Ameisensäure), 7 g des unveränderten Äthers (138—145°) und schließlich 10,1 g *Butylbutyrat* vom Siedep. 158—160°.

Zur Verseifung von 0,8714 g waren 30,48 ccm $^n/_5$-methylalkohol. KOH erforderlich, ber. 30,23 ccm.

Die Buttersäure wurde als Amid identifiziert. Schmelzpunkt 113—114°.

Ozonisation von iso-Amyläthyläther.

15 g wurden 5 Stunden bei 0° ozonisiert, mit Fe(II)-Sulfat-Lösung reduziert und dann aufgearbeitet. Erhalten: einige Tropfen *Acetaldehyd* (p-Nitrophenylhydrazon, Schmelzpunkt 126—127°), einige Tropfen *iso-Valeraldehyd* (Siedep. 75 bis 95°, p-Nitrophenylhydrazon), unveränderter Äther (105 bis 108°), dann bei 133—134° fast reiner *iso-Valeriansäureäthylester* (nach Wiederholung der Fraktionierung 2,5 g). iso-Amylacetat (Siedep. 138—139°) könnte nur in geringer Menge entstanden sein, denn die Verseifung ergab neben

Digitized by Google

iso-Valeriansäure (als Amid identifiziert) nur sehr wenig Essigsäure, gerade noch am Geruch erkenntlich.

Ozonisation von Dibenzyläther.

40 ccm Dibenzyläther wurden 6 Stunden bei 0° ozonisiert. Eingeleitet 256,7, aufgenommen 173,8, im Reaktionsgemisch 156,0 Ox.-Äq.

Der Äther ist zu einer milchigen Emulsion geworden, die alle angeführten Reaktionen auf Wasserstoffsuperoxyd gibt, nach Benzaldehyd mit einem stechenden Beigeruch riecht.

In Äthyläther aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt ($^1/_3$ des Ox.-Wertes im Wasser), mit Kaliumbicarbonat-Lösung 0,65 g *Benzoesäure* entzogen (der Äther gibt keine Jodausscheidung mehr) und fraktioniert: 4,8 g *Benzaldehyd* (Siedep. 87—88°, 11 mm; Phenylhydrazon vom Schmelzp. 154 bis 155°) und 14,4 g *Benzoesäure-benzylester* (Siedep. 170 bis 171°, 11 mm, Verseifung) vom unveränderten Äther getrennt. Benzylformiat war nicht nachweisbar gebildet worden.

Anisol und *Phenetol* werden bei der Behandlung mit Ozon unter Bildung von äußerst explosiven, petrolätherunlöslichen Produkten sehr leicht im Kern angegriffen. Phenylformiat bzw. Phenylacetat waren nicht nachzuweisen.

Um sicherzustellen, daß die isolierten Ameisensäureester nicht sekundär aus den Estern mit unangegriffener Kette entstehen, etwa durch Ozoneinwirkung auf ihre Enolform, wurden Äthylacetat, iso-Amylacetat und iso-Amyliso-valeriat 6 Stunden ozonisiert. Die Ester enthalten fast keinen aktiven Sauerstoff und nur sehr wenig Säure. Sie destillieren konstant, mit Spuren von Aldehyd als Vorlauf und etwas Säureanhydrid als Nachlauf.

Ozonisation von Methylalkohol.

Ozonisiertes Methanol enthält Ameisensäure, gibt Reaktionen auf Hydroperoxyd und außerdem auf Di-oxymethylperoxyd. Feuchtes Benzidinpapier wird nicht gebläut, die

Digitized by Google

fuchsinschweflige Säure-Reaktion ist negativ, nach Reduktion der Probe mit Zinkstaub positiv.

I. 25 ccm Methanol 30 Minuten bei 0° ozonisiert. Aufgenommen 7,20, im Gemisch titriert 5,52 Ox.-Äq. Die *Ameisensäure* wurde bei − 5° titriert (= 3,78 ccm), dann nach Zugabe von Hydroperoxyd und Lauge der *Formaldehyd* nach Blank und Finkenbeiner[1]) bestimmt: 1,20 ccm n-NaOH.

II. 50 ccm Methylalkohol 2 Stunden bei − 12° ozonisiert. Eingeleitet 111,6, aufgenommen 88,8, im Gemisch 50,7 Ox.-Äq. Ameisensäure-Wert 31,25, Formaldehyd-Wert 20,25.

Aus den beiden angeführten und aus anderen Ozonisationen läßt sich erkennen, daß die Ameisensäure teilweise weiteroxydiert wird. Bei länger dauernden Ozonisationen ist daher im Verhältnis mehr Formaldehyd vorhanden. Tatsächlich wird während des Versuches Kohlendioxyd gebildet. Auch beim Stehen des ozonisierten Alkohols wird der Säurewert geringer, bei II z. B. betrug er nach 16 Stunden 17,25 ccm. Dabei wird entsprechend Hydroperoxyd verbraucht.

Die Bildung der Ameisensäure über das Di-oxymethylperoxyd kann nur in geringem Grade vor sich gehen, wie aus dem Vergleich der Oxydationswerte mit den Säurewerten ersichtlich ist. Außerdem wurde festgestellt, daß eine konz. wäßrige Lösung von krystallisiertem Di-oxymethyl-peroxyd, bei 0° mit Ozon behandelt, nur langsam Ameisensäure liefert.

Die Hauptmenge der Ameisensäure muß also direkt aus Methanol, nicht über die Formaldehydstufe, gebildet werden.

Ozonisation von Äthylalkohol.

Ozonisierter Äthylalkohol gibt starke Hydroperoxyd- und Acetaldehyd-Reaktionen. Außerdem wird Benzidinpapier gebläut und fuchsinschweflige Säure, wenn sie ohne vorheriges Verdünnen mit Wasser zugegeben wird, gerötet doch so, daß die Färbung mit konz. Salzsäure nicht verschwindet (verdünnt man vorher, so ist die Aldehydreaktion normal, d. h. die Färbung verschwindet auf Zugabe

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

von Salzsäure). Beide Reaktionen werden in gleicher Weise von einer frisch zubereiteten Lösung von Di-oxyäthyl-peroxyd in Alkohol gegeben.

Es bildet sich etwas Essigester, am Geruch erkennbar.

I. 30 ccm Äthanol 3 Stunden 30 Minuten bei — 12° ozonisiert. Eingeleitet 86,1, aufgenommen 59,4, vorhanden 47,7 Ox.-Äq. In einem Teil des ozonisierten Alkohols wurde die *Essigsäure* bei 0° bestimmt (im ganzen = 27,0 ccm) und identifiziert, in einem anderen mit salzsauerem p-Nitrophenylhydrazin das sich langsam bildende Hydrazon des *Acetaldehyds* gefällt (Schmelzp. 127—128°). Erhalten (auf die ganze Menge umgerechnet) 1,74 g, entsprechend 9,7/100 Mol Aldehyd.

In Anwesenheit von Hydroperoxyd ist die Acetaldehyd-Bestimmung nach Ripper nicht durchführbar.

II. 25 ccm Äthanol 2 Stunden 10 Minuten bei 0° ozonisiert. 18,62 Ox.-Äq. im Gemisch, Säurewert 11,50, Acetaldehyd-Wert 3,36 (0,625 g p-Nitrophenyl-hydrazon).

Auch beim Äthylalkohol geht aus den gefundenen Werten hervor, daß die Säure vorwiegend direkt aus dem Alkohol entsteht, wobei Wasserstoffsuperoxyd sich bildet. Durch Vergleich der Säurewerte nach der Parallelozonisation eines di-oxyäthyl-peroxydhaltigen und eines anfänglich peroxydfreien Äthanols wurde außerdem festgestellt, daß unter solchen Bedingungen das Peroxyd keineswegs vorwiegend oxydiert wird.

Ozonisation von iso-Amylalkohol.

40 ccm iso-Amylalkohol 4 Stunden 20 Minuten bei — 10° ozonisiert. Eingeleitet 299, aufgenommen 98,8, im Gemisch titriert 66,8 Ox.-Äq. Säurewert 34,4 ccm (bei 0° titriert). Die Säure wurde gewonnen und als fast reine *iso-Valeriansäure* identifiziert (Siedep. 173—175°). Der *iso-Valeraldehyd* wurde als p-Nitrophenylhydrazon gekennzeichnet, doch nicht quantitativ bestimmt. Ein geringer Teil der Säure hatte sich, wie auch bei den anderen Alkoholen, verestert.

Digitized by Google

Die Konstitution des Zuckers aus Hamameli-tannin. Über Zucker mit verzweigter Kohlenstoffkette I;

von *Otto Th. Schmidt.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 22. Oktober 1929.)

Die Bearbeitung des Hamameli-tannins durch K. Freudenberg[1]) und Mitarbeiter hat ergeben, daß dieser aus der Rinde von Hamamelis virginica gewonnene Gerbstoff aus einem Molekül einer Hexose und 2 Molekülen Gallussäure aufgebaut ist. Die beiden Säuremoleküle sind mit 2 Hydroxylgruppen des Zuckers verknüpft, während die Carbonylgruppe wahrscheinlich an der Esterbindung keinen Teil hat. Die Zerlegung des Gerbstoffs war durch Ferment-Einwirkung (Tannase) bewerkstelligt worden, nachdem alkalischer Abbau bei einer freien oder freiwerdenden Hexose nicht in Betracht kam, die Verseifung mit Mineralsäuren aber den offensichtlich besonders empfindlichen Zucker größtenteils zerstörte.

Die Zuckerkomponente des Hamameli-tannins war als Aldo-hexose erkannt worden. Sie hatte bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Calciumcarbonat zu einer Monocarbonsäure geführt, welche dieselbe Anzahl C-Atome enthielt wie die Hexose selbst. Indes hatte der Zucker zwar wohl ein p-Nitrophenyl-hydrazon, auch ein p-Toluolsulfo-hydrazon geliefert, aber kein Osazon. Aus dieser Tatsache war geschlossen worden, daß die Kohlenstoffkette dieser Aldo-hexose verzweigt sein müsse und zwar derart, daß die Aldehydgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Als in Frage kommende Möglich-

[1]) K. Freudenberg, B. 52, 177 (1919); K. Freudenberg u. D. Peters, B. 53, 953 (1920); K. Freudenberg u. F. Blümmel, A. 440, 45 (1924).

Digitized by Google

keiten hatten Freudenberg und Blümmel folgende Formeln (I und II) in Betracht gezogen:

I $CH_2OH.COH\left(C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right).CHOH.CHOH.CH_2OH.$

II $CH_2OH.CHOH.COH\left(C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right).CHOH.CH_2OH.$

Eine dritte Möglichkeit wäre aber noch eine doppelt verzweigte Kette gewesen, die jedoch an jedem C-Atom Platz für eine Hydroxylgruppe haben mußte (III):

III $CH_2OH.COH\left(C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right).C(OH)(CH_2OH)(CH_2OH).$

Freudenberg und Blümmel haben die (symmetrische) Formel II als wahrscheinlichste angesprochen. Zu dieser — nur mit Vorbehalt gegebenen — Ansicht hatte sie das Verhalten des Zuckers bei der Oxydation mit Salpetersäure geführt. Spaltstücke, die auf das Vorliegen eines Zuckers der Konstitution I hätten schließen lassen, waren nicht beobachtet worden. Dagegen war bei einem 1 maligen, mit wenig Substanz ausgeführten energischeren Oxydationsversuch ein Säuresirup erhalten worden, welcher Derivate ein Tricarbonsäure zu liefern schien, die Dioxy-citronensäure sein konnte.[1])

Bei diesem Stand der Konstitutionsaufklärung hat Herr Prof. Freudenberg liebenswürdigerweise mir die weitere Bearbeitung des Hamameli-tannins und dessen Zuckers überlassen.

Zur Frage nach der Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials war vor allem zu prüfen, ob die häufig beobachteten[2]) gallertigen Abscheidungen von den schön krystallisierten Tanninanteilen chemisch verschieden sind, oder ob sie nur eine andere Abscheidungsform desselben Stoffs darstellen. Die Gallerten treten nämlich auch in vollständig gereinigten Präparaten auf, und es war bisher nur unter erheblicher Einbuße an gereinigtem Material möglich

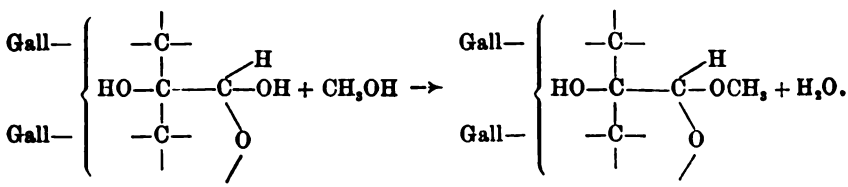
[1]) a. a. O., S. 57. [2]) B. 52, 181 (1919); A. 440, 46 (1924).

Digitized by Google

gallertenfreie Krystallisationen zu erhalten. Tatsächlich besteht chemisch kein Unterschied zwischen den amorphen und krystallisierten Abscheidungen. Das erhellt zunächst aus der Gleichheit der Drehung bei gleicher Konzentration. Beide Abscheidungsformen drehen in 2-proc. Lösung in 60-proc. wäßrigem Holzgeist $+15^0$ und zeigen keine Mutarotation. Weiterhin ist es möglich, rein gallertige Abscheidungen zu isolieren und umzuwandeln in Krystalle, so daß es schließlich leicht gelingt, mit gallertenfreiem Ausgangsmaterial zu arbeiten.

Die Bestimmung der Anzahl Hydroxylgruppen im Tanninmolekül nach Zerewitinoff liefert einwandfrei den erwarteten Wert 9. Die Einwirkung von p-Brom-benzoylchlorid auf das Tannin führt zu einem amorphen Benzoat, dessen Bromgehalt den Eintritt von nur 8 Molekülen Brombenzoesäure erkennen läßt.

Behandelt man den Gerbstoff einige Tage mit 0,25-proc. methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt starke Drehungsabnahme. Die positive Anfangsdrehung geht über in eine etwas mehr als doppelt so große negative Enddrehung. Gleichzeitig nimmt das Tannin Methylalkohol auf und gibt Wasser ab. Die Aldehydgruppe wird acetalisiert, es entsteht das Halbacetal des Gerbstoffs:



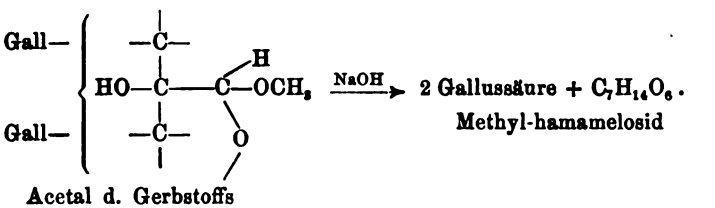
Die Reaktion, qualitativ bei verschiedenen Temperaturen (bis 150^0) untersucht, nimmt ihren günstigsten Verlauf bei etwa 37^0. Wie ihre quantitative Verfolgung bei dieser Temperatur ergibt, ist die Acetalisierung der weitaus vorwiegende Prozeß; sehr viel langsamer scheint nebenher eine Alkoholyse, Abspaltung von Gallussäure als Methylester zu verlaufen.

Aus verschiedenen Gründen hat sich im Verlauf dieser Arbeit die Notwendigkeit ergeben, den fermentativen Abbau

Digitized by Google

des Gerbstoffs (mit Tannase) zu ersetzen durch einen rein chemischen. Die Acetalisierungsreaktion ermöglicht diesen. Denn, nachdem die empfindliche Aldehydgruppe durch Acetalbildung geschützt ist, bietet die Abspaltung der Gallussäure durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ oder NaOH keine Gefahr mehr. Die freiwerdende Säure läßt sich bequem und sehr genau bestimmen, wenn man mit vorher ausgekochten (O_2-freien) Lösungen im H_2-Strom verseift und als Indicator bei der Titration Br-Kresolpurpur verwendet. Das Ergebnis bestätigt scharf das Verhältnis von 2 Mol. Gallussäure zu 1 Mol. Tannin.[1])

Die Hydrolyse liefert als weiteres Spaltstück mit guter Ausbeute (80 Proc.) das Halbacetal des Hamamelis-Zuckers, für welches ich die Bezeichnung „*Methyl-hamamelosid*" vorschlage:



Dieses ist ein zäher, farbloser Sirup, dessen spezifische Drehung in Holzgeist $+75°$ beträgt, und der im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 180° unzersetzt destilliert werden kann. Das destillierte Produkt krystallisiert ebensowenig wie das nicht destillierte, liefert dieselben Analysenwerte und zeigt dieselben Reaktionen wie dieses. Fehlingsche Lösung wird von Methyl-hamamelosid auch beim Kochen nicht reduziert, sodaalkalische Permanganatlösung dagegen wird schon in der Kälte sofort entfärbt. Brom-Addition findet nicht statt. Gegen die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren ist die Acetalgruppe besonders empfindlich. Diese Eigenschaft gibt sich zu erkennen bei der Bestimmung der Inversions-Konstanten, wie sie von K. Freudenberg, W. Dürr und H. v. Hoch-

[1]) B. 52, 177 ff. (1919).

Digitized by Google

stetter[1]) vor kurzem für eine Reihe von Disacchariden und Glucosiden durchgeführt worden ist.

Unter den dort angegebenen Bedingungen (0,1 n-Zuckerlösung in 0,5 n-H_2SO_4 bei 70° C) beträgt die Konstante für Methyl-hamamelosid: 35—36.10^{-4}, während für α-Methyl-glucosid k = 0,7.10^{-4} und für β-Methyl-glucosid k = 1,7.10^{-4} ist.

Mit seiner erhöhten Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren sowie besonders gegen Kaliumpermanganat erinnert das Methyl-hamamelosid an γ-Methyl-glucosid[2]), so daß man analog dieser Verbindung einen 1—4 Sauerstoffring[3]) in Frage ziehen wird.

Unter der Einwirkung von Pyridin und Essigsäureanhydrid liefert das Methyl-hamamelosid ein sehr schön krystallisierendes Tri-acetat. In Übereinstimmung mit dem vorerwähnten p-Brom-benzoat des Gerbstoffs wird also gefunden, daß *eine* Hydroxylgruppe sich schwer oder gar nicht acylieren läßt und daß sie als Haftstelle für ein Molekül Gallussäure nicht in Frage kommt. Es ist naheliegend, daß dies die tertiäre OH-Gruppe ist[4]), deren Sitz die Verzweigungsstelle ist.

Die relativ hohe Verseifungsgeschwindigkeit ermöglicht es, unter schonenden Bedingungen aus dem Methyl-hamamelosid den freien Zucker zu gewinnen. Es genügt eine 20stündige Einwirkung der 0,5 n-H_2SO_4 bei 70°, um die Spaltung praktisch zu Ende zu führen. Die dabei resultierende Enddrehung (spezifische) ist die des freien Zuckers[5]), nämlich −7°. Aber auch der auf diesem Weg gewonnene Zucker zeigt keine Neigung zur Krystallisation.

Nachdem so ein neuartiger Abbau gefunden war, der in klarer Reaktionsfolge von dem Tannin zum Zucker führt, wurde zur vollständigen Aufklärung der Konstitution der

[1]) B. **61**, 1738 (1928).

[2]) E. Fischer, B. **47**, 1980 (1914); Irvine, Fyfe u. Hogg, Soc. **107**, 524 (1915).

[3]) W. N. Haworth, Nature **1925**, 430; W. Charlton, W. N. Haworth u. St. Peat, Soc. **1926**, 89 ff.

[4]) Vgl. das Verhalten von 1,1-Diphenyl-glycerin und 1,1-Diphenyl-dulcit bei der Acylierung; Paal, B. **45**, 1567 u. 1585 (1916).

[5]) A. **440**, 51 (1924).

Digitized by Google

Hexose der Weg der Reduktion der Hexonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure gewählt. Diese für die Konstitutions-Aufklärung aliphatischer Polyoxysäuren klassische Methode von Kiliani[1]) wurde in der Abänderung zur Anwendung gebracht, die Vongerichten[2]) angegeben hat. Da aber in den meisten Fällen durch die robuste Behandlung die Hauptmenge der Polyoxysäure zerstört, und die Ausbeute an Fettsäure sehr klein wird, war es von Wichtigkeit, die Charakterisierung der entstandenen Säure zu verfeinern und zu präzisieren, so daß selbst kleine Mengen mit aller Schärfe identifiziert werden konnten. Das war um so notwendiger, als einerseits das Ausgangsmaterial (H.-tannin) schwer zugänglich ist, und andererseits der Zucker und seine Derivate besonders empfindlich sind.

Durch Reduktion der Hexonsäure des Hamamelis-Zuckers mußte eine isomere Capronsäure entstehen, nämlich: Methyl-propyl-essigsäure, Diäthyl-essigsäure oder (weniger wahrscheinlich) Methyl-isopropyl-essigsäure. Zur Identifizierung dieser Säuren wurde die Umsetzung mit ω-Br-p-J-acetophenon gewählt.[3])

Zuerst wurde die Reduktion und anschließende Identifizierung der Fettsäuren an einigen Beispielen, auch solchen mit verzweigten Kohlenstoffketten erprobt. Es gelangten 4—10 g Salz der Oxysäuren zur Verwendung. Gluconsaurer Kalk ergab mit 22 Proc. Ausbeute n-Capronsäure, gekennzeichnet als p-Br-acetophenon-ester vom Schmelzpunkt 71°.[4]) Gluconsaures Ammonium lieferte eine etwas höhere Ausbeute an Capronsäure. Zur Identifizierung diente der p-Jod-ester. Ein entsprechendes Ergebnis zeitigte die Reduktion des saccharinsauren Kalks. Mit 11 Proc. Ausbeute entstand Methyl-propyl-essigsäure, identifiziert als p-Jod-ester (Schmelzp. 66°). Dagegen verlief die Reduktion des rohen iso-saccharinsauren Calciums[5]) ergebnislos. Und erst als das Salz über das krystallisierte freie Iso-saccharin gereinigt war, führte der Versuch mit 3,6 Proc. Ausbeute zu Methyl-propyl-essigsäure, ebenfalls identifiziert als p-Jod-ester.

[1]) H. Kiliani u. S. Kleemann, B. 17, 1300 (1884).

[2]) A. 321, 80 (1902).

[3]) W. Lee Judefind u. E. Emmet Reid, Am. Soc. 42, I, 1043 (1920).

[4]) Am. Soc. 42, 1048 (1920).

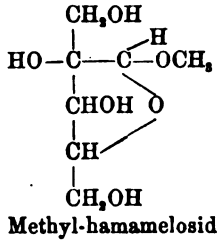
[5]) Dieses Salz ist bekanntlich sehr schwer löslich (auch in der Hitze), läßt sich also schlecht umkrystallisieren.

Digitized by Google

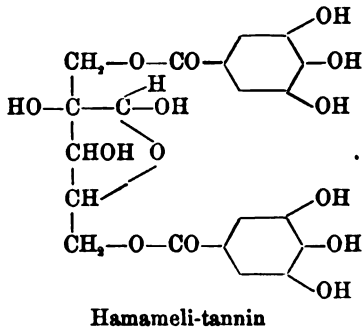
Auch das Kalksalz der Hexonsäure aus Hamameliszucker, aus der Hexose nach den Angaben von Freudenberg und Blümmel[1]) gewonnen und zweimal umgefällt, lieferte kein Ergebnis. Bei der Behandlung des Reduktionsproduktes mit ω-Br-p-J-acetophenon entstand kein einheitlicher Ester.

Zum Ziele führte die Verwendung des schön krystallisierenden Ammoniumsalzes der Hexonsäure, das ebenfalls schon von Freudenberg und Blümmel[2]) gefunden worden war. Die Reduktion ergab einmal mit 3,5 Proc., ein anderes Mal mit 5 Proc. Ausbeute *Methyl-propyl-essigsäure.* Die Fettsäure wurde wieder durch Umsetzung mit ω-Br-p-J-acetophenon gekennzeichnet. Der entstandene p-Jod-ester krystallisiert aus Petroläther in denselben langen, perlmutterglänzenden Nadeln wie der Ester der synthetischen Methyl-propyl-essigsäure und schmilzt wie dieser scharf bei 66°. Der Mischschmelzpunkt beider Ester lag bei 66°, während die Mischschmelzpunkte mit den p-J-estern der n-Capronsäure (Schmelzp. 81,5°), der Diäthyl-essigsäure (54°) und der Methyl-isopropyl-essigsäure (66°) starke Depressionen zeigten.

Es ist hierdurch bewiesen, daß die Konstitution des Zuckers aus Hamameli-tannin, für welchen ich nun die Bezeichnung „Hamamelose" vorschlage, durch Formel I (S. 251) richtig wiedergegeben wird. Was die feinere Struktur der Hamamelose, bzw. des Methyl-hamamelosids und des Hamameli-tannins anlangt, so haben die beiden folgenden Formelbilder die größte Wahrscheinlichkeit für sich:



Methyl-hamamelosid



Hamameli-tannin

[1]) a. a. O., S. 54.

[2]) a. a. O., S. 55.

Digitized by Google

Der Sitz der Gallussäuremoleküle an den beiden primären Hydroxylgruppen erscheint naheliegend, da die Aldehydgruppe mit Sicherheit frei ist, die tertiäre OH-Gruppe nicht in Frage kommt, eine Verschiedenheit in der Haftfestigkeit nicht beobachtet wurde, und schließlich die beiden primären die einzigen gleichartigen Hydroxyle im Molekül sind.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der van't Hoff-Stiftung unterstützt, wofür ich meinen besten Dank ausspreche. Herrn Prof. K. Freudenberg danke ich aufrichtig für das meinen Untersuchungen stets entgegengebrachte Interesse.

Beschreibung der Versuche.

Die Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials.

Die aus dem Rohprodukt durch Umkrystallisieren und Behandeln mit Aceton und Benzol gereinigte[1]), übersättigte Lösung des Gerbstoffs wurde handwarm über Talkum abgesaugt. Das klare farblose Filtrat wurde verschlossen unter Vermeidung jeglichen Impfens allmählich auf 10—15° abgekühlt. Nach einigen Stunden, meist über Nacht, hatte sich ein Belag von farblosen Gallerten am Boden und an den Wänden des Gefäßes abgeschieden. Mitunter, bei zu langem Stehen, hatte auch schon die Bildung von Krystallen begonnen. Die von den Gallerten abfiltrierte Lösung wurde mit krystallisiertem Tannin geimpft und im Verlauf von einigen Stunden auf etwa 5° abgekühlt. Dabei begann die Krystallisation, die durch eintägiges Stehen im Eisschrank vervollständigt wurde und nun ganz frei von der amorphen Abscheidung war. Von den abgetrennten Gallerten wurde wiederum eine handwarme, übersättigte Lösung bereitet und genau so weiterbehandelt wie das erste Mal, so daß auch von diesem Anteil die Hauptmenge wohlkrystallisiert gewonnen wurde. Die Gallertenbildung nahm sehr rasch ab. Zwei- bis dreimalige Anwendung des Verfahrens genügte in der Regel zur Umwandlung der amorphen Abscheidungen in Krystalle. Da die Löslichkeit des Tannins in Wasser bei 0° sehr klein ist, sind die Verluste insgesamt unbedeutend.

Zum Vergleich des krystallisierten Tannins mit den Gallerten wurden beide Abscheidungsarten, nachdem die Abwesenheit der jeweils anderen mikroskopisch geprüft war, auf Nutschen abgesaugt und mit Eiswasser gründlich gewaschen. Darauf wurden sie zunächst im Vakuumexsiccator, dann bei 12 mm Druck über siedendem Aceton und zuletzt über siedendem Toluol getrocknet. Das amorphe Tannin ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich schwerer löslich als das

[1]) A. 440, 49 (1924).

Digitized by Google

krystallisierte. Während das letztgenannte bei 18° leicht eine 2-proc. Lösung lieferte, löste sich jenes nur bei Anwärmen auf etwa 40° in dieser Konzentration und schied nach $^1/_2$stündigem Stehen bei 18° schon wieder Gallerten ab. Die Drehung wurde deshalb in einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 15 ccm Holzgeist genommen.

a) *Kryst. Tannin.* 0,5201 g getrocknete Substanz wurden im 25 ccm-Meßkolben mit 10 ccm Wasser (Pipette) versetzt und das Kölbchen mit Methylalkohol aufgefüllt. Die Drehung wurde im 1 dm-Rohr gemessen.

α_1 (10 Min. nach Auflösen) = + 0,30 ± 0,02°; $[\alpha]^{18}_{546}$ = + 14,4 ± 1°.
α_2 (100 „ „ „) = + 0,30 ± 0,02°, 9° C.
α_3 (17 Std. „ „) = + 0,28 ± 0,02°, 8° C.
α_4 (42 „ „ „) = + 0,29 ± 0,02°, 9° C.

b) *Gallerten*: 0,5239 g getrocknete Substanz.

α_1 (10 Min. nach Auflösen) = + 0,33 ± 0,02°; $[\alpha]^{18}_{546}$ = + 15,3 ± 1°.
α_2 (2,5 Std. „ „) = + 0,32 ± 0,02°, 9° C.
α_3 (28 „ „ „) = + 0,32 ± 0,02°, 9° C.

Die beiden Abscheidungsformen zeigten also innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe spez. Drehung und keine Mutarotation.

Für alle folgenden Versuche wurde krystallisiertes Tannin verwendet.

Bestimmung der Anzahl Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff.[1])

I. 94,0 mg getr. Subst.: 42,80 ccm CH_4 (16°, 757 mm). — II. 73,7 mg Subst.: 32,75 ccm CH_4 (19,5°, 760 mm).

Gef. I. OH 32,04 II. OH 31,07.
Mol.-Gew. 484,26 Ber. 9 OH-Gruppen: 31,7.

p-Brombenzoyl-tannin.

1 g getrocknetes Tannin (1 Mol) wurden mit 5 g p-Brombenzoylchlorid (11 Mol) und 4,6 g getrocknetem Chinolin vermischt. Nach 10 Minuten erwärmte sich das Gemisch auf etwa 40°, nach 30 Minuten war der Gefäßinhalt wachsartig erstarrt. Nach einigen Stunden wurde die Reaktionsmasse auf 60° erwärmt und mit so wenig wasserfreiem Pyridin versetzt, daß fast alles in Lösung ging. Dabei wurde die Flüssigkeit blutrot. Das Reaktionsgemisch wurde 60 Stunden auf der Temperatur von 60° gelassen. Beim Erkalten erstarrte die braunrote Flüssigkeit breiartig. Nun wurde in Chloroform gelöst, die Lösung dreimal mit verdünntem HCl, zweimal mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Beim Abdestillieren des CCl_3H blieb eine braune

[1]) J. Houben, Die Methoden der organ. Chemie, III. Bd., S. 32 (2. Aufl. 1923); ferner Zerewitinoff, B. 47, 2417 (1914).

Digitized by Google

Masse zurück, die in 40 ccm Essigester nur teilweise löslich war. Ungelöst blieben 0,5 g farbloser Krystalle von p-Brombenzoesäure-anhydrid (Schmelzp. 211—212°, gef. 213°). Die Essigesterlösung wurde so lange mit Petroläther gefällt, bis sie hellgelb geworden war, dann von der dunklen Abscheidung abgegossen und eingeengt. Die zurückbleibende braungelbe zähe Masse wurde mit 50 ccm Holzgeist aufgekocht und nach Abkühlung auf 0° abgesaugt. Es wurden 2 g eines citronengelben Pulvers erhalten, das, im Röhrchen erhitzt, bei 75° begann weich zu werden und bei 160° geschmolzen war. Dieses rohe Produkt wurde in absolutem Äther gelöst, von Spuren ungelöster Substanz abfiltriert, darauf mit Petroläther gefällt. Zuerst entstanden stärker gefärbte ölige Abscheidungen, von welchen abgegossen wurde. Bei weiterem Fällen schied sich ein gelbliches (fast farbloses) amorphes Pulver ab. Die getrocknete Substanz schmolz bei 128—135°.

I. 4,820 mg Subst.: 3,730 mg AgBr. — II. 8,060 mg Subst.: 6,210 mg AgBr.

	Gef.	I. Br 32,93	II. Br 32,79.
$C_{83}H_{47}O_{23}Br_9$	2130,7	Ber.	Br 33,76
$C_{76}H_{44}O_{22}Br_8$	1947,7	„	„ 32,82.

Acetalisierung des Hamameli-tannin.

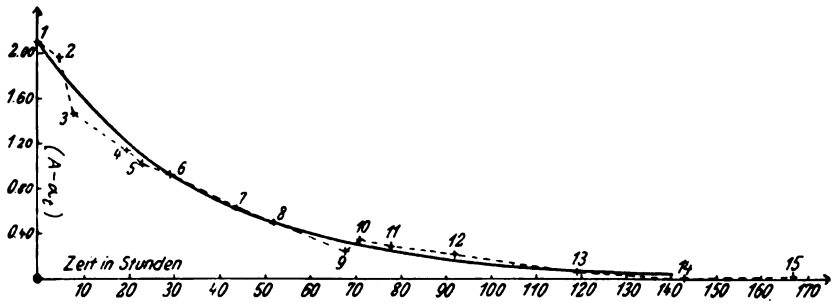
1,9762 g reiner bei 105° und 12 mm getrockneter Gerbstoff (Mol-Gew. 484,26) wurden in 50 ccm (Meßkolben) wasserfreiem Methylalkohol, der 0,2 Proc. Chlorwasserstoff enthielt, gelöst und die Lösung in einen Thermostaten gebracht von 37 ± 0,5° C. Die rasch einsetzende Drehungsänderung wurde verfolgt mit einem Teil der Lösung in einem 1 dcm-Polarisationsrohr, dessen Wassermantel durch eine Pumpe dauernd mit Wasser von 37° versorgt wurde. Die Lösung im Polarisationsrohr wurde gelegentlich zur Kontrolle aus dem Meßkolben erneuert. In der nachfolgenden Tabelle wird diejenige Messung wiedergegeben, bei welcher die meisten Werte ermittelt worden sind.

Der allgemeine Verlauf der Kurve weicht von der (ausgezogenen) logarithmischen Kurve (monomolekulare Reaktion) nicht stark ab. Zwischen Messung 9 und 10, also nach etwa $2^3/_4$ Tagen oder 75 Proc. Umsatz, zeigt die Reaktion einen Stillstand, scheinbar sogar eine rückläufige Tendenz. Diese Erscheinung wurde bei allen anderen Versuchen beobachtet, wenn auch der Rückgang der Drehung

Digitized by Google

Nr. der Messung	Zeit in Stdn. v. Beginn	Abgeles. Drehung (α_t) in °	$A - \alpha_t$ (A=Enddrehung)	Temp.	Bemerkung, mittl. Fehler
1	0	+ 0,61	2,09	38	—
2	4,50	+ 0,49	1,97	37,5	± 0,02
3	7,83	+ 0,01	1,47	37,5	± 0,03
4	19,67	− 0,32	1,14	36,5	± 0,01
5	23,00	− 0,47	1,01	37,0	± 0,01
6	29,00	− 0,55	0,93	37,5	± 0,01
7	44,00	− 0,87	0,62	37,5	± 0,03
8	52,00	− 1,00	0,48	37,0	± 0,04
9	68,00	− 1,24	0,24	37,0	± 0,01
10	71,00	− 1,15	0,33	37,0	± 0,02
11	78,00	− 1,20	0,28	37,0	± 0,01
12	92,00	− 1,27	0,21	37,5	± 0,01
13	119,0	− 1,43	0,05	37,5	± 0,03
14	143,0	− 1,48	0 (Enddrehung = A)	37,0	± 0,04
15	167,0	− 1,46	—	37,0	± 0,03
16	191,0	− 1,45	—	37,0	± 0,01
17	239,0	− 1,48	—	37,0	± 0,03 d. Lösung w. dunkel
18	263,0	− 1,48	—	37,0	± 0,04

Die in der Tabelle angeführten Messungen ergeben die untenstehende (gestrichelte) Kurve, bei welcher auf der Abszisse die Zeit, auf der Ordinate die Differenzen: Enddrehung weniger Drehung zur



Zeit t $(A - \alpha_t)$, aufgetragen sind. Das Ende der Acetalisierung ist nach 6 Tagen erreicht (Messung 14); die Drehung ändert sich dann nicht mehr.

Digitized by Google

die Fehlergrenze nur wenig überschreitet. Eine Deutung für diese scheinbare Störung im Reaktionsverlauf konnte bisher nicht gefunden werden.

Während die spez. Drehung zu Beginn der Acetalisierung + 15,5° (= $[\alpha_{Anf.}]_D^{37}$) gewesen war, betrug die Enddrehung, berechnet auf acetalisierten Gerbstoff — 36,4° (= $[\alpha_{Ende}]_D^{37}$).

Die Acetalisierung als monomolekulare Reaktion ist der weitaus vorwiegende Prozeß bei der Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf den Gerbstoff bei niedrigen Temperaturen. Nebenher scheint eine sehr viel langsamere Reaktion zu verlaufen, nämlich die Abspaltung von Gallussäure als Methylester. Diese Alkoholyse kann zwar nach sechstägiger Reaktionsdauer noch nicht nachgewiesen werden. Bei der Aufarbeitung selbst großer Ansätze (50 g Tannin) ist nach dieser Zeit keine Gallussäure und kein Gallussäureester zu beobachten.

Erst bei bedeutend längerer Versuchsdauer (5 Wochen) wurde Gallussäuremethylester gefunden und identifiziert: Schmelzp. 191°, Mischschmelzp. 191° (Vergleichspräparat Schmelzp. 192°); Methoxylgehalt des wasserhaltigen Präparats 15,34 Proc. (9,025 mg Subst.: 10,489 mg AgJ), ber. 15,31 Proc. OCH_3; Wassergehalt 9,25 Proc. (29,337 mg Subst. verloren 2,714 mg Wasser) ber. 8,89 Proc.

Zur *Gewinnung des Gerbstoffacetals* wurde die Reaktion in der Regel nach 6 Tagen abgebrochen, die Lösung mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge neutralisiert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde im trocknen Aceton gelöst, von KCl abfiltriert, und die gelb gefärbte Acetonlösung so lange mit Benzol gefällt, bis sie fast farblos war. Die von der klebrigen Abscheidung (wenig) abgegossene klare Lösung wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand mehrfach in Wasser aufgenommen und wieder eingeengt, bis die letzten Spuren organischer Lösungsmittel entfernt waren. Die wäßrige Lösung, fast farblos, aber etwas trüb, wurde über Talk filtriert, dann im Vakuum zum dicken Sirup eingeengt und schließlich im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure eingetrocknet. Die Substanz wurde darauf

Digitized by Google

gepulvert und bei 12 mm Druck über P_2O_5 zuerst bei 62°, dann bei 105° getrocknet.

Das Methylacetal des Hamameli-tannins ist sehr hygroskopisch. Es löst sich in Holzgeist, Athylalkohol und Aceton leicht, in kaltem Wasser schwerer; in Äther ist es sehr schwer und in Benzol gar nicht löslich. Es gibt eine ebenso starke Leimfällung wie das freie Tannin und ebenfalls eine violett-blaue Eisenchlorid-Reaktion. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden.

Die Analysen stimmen überein mit den Werten, die sich errechnen für ein Gerbstoffmolekül, das ein Molekül Holzgeist aufgenommen und 1 Mol. Wasser abgegeben hat:

I. 12,524 mg Subst.: 6,588 mg AgJ. — 4,562 mg Subst.: 8,540 mg CO_2, 1,950 mg H_2O. — II. 4,658 mg Subst.: 8,680 mg C_2O, 2,000 mg H_2O. — 12,146 mg Subst.: 6,274 mg AgJ.

498,2	Ber.	C 50,58	H 4,45	OCH_3 6,23
	Gef.	„ 51,05, 50,82	„ 4,78, 4,80	„ 6,94, 6,81.

Hydrolyse des Gerbstoffacetals.

Zur Spaltung des Gerbstoffacetals wurde dieses in der Regel weder isoliert, noch besonders gereinigt, sondern Acetalisierung und Hydrolyse direkt nacheinander durchgeführt.

18,58 g wasserfreies Tannin (0,03838 Mol) wurden, wie oben angegeben, der Einwirkung von methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure ausgesetzt. Nach 6 Tagen wurde die Lösung mit der berechneten Menge Natronlauge neutralisiert und im Vakuum so weit eingeengt und wieder mit Wasser versetzt, bis der Methylalkohol entfernt war. Die wäßrige Lösung wurde darauf unter Vermeidung von Sauerstoffzutritt zu 550 ccm $^n/_2$-Natronlauge gegeben, die eine halbe Stunde im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt waren. Die klare bräunlich-gelbe Lösung wurde $1^1/_2$ Stunden weitergekocht (im Wasserstoffstrom) und dann sofort mit genau 275 ccm $^n/_1$-HCl neutralisiert. Schon bevor alle Säure zugegeben ist, hellt sich die Hydrolysenflüssigkeit auf. Nach Zugabe aller HCl färbt die Lösung Kongopapier nur

Digitized by Google

violett. Sie wurde nach dem Erkalten in einem Meßkolben auf das Volumen eines Liters gebracht.

Zur Messung der entstandenen Gallussäure (event. auch neben ihren Estern) wurde die von Freudenberg und Vollbrecht[1]) ausgearbeitete Titration von $^1/_2$—$^1/_8$-proc. Lösungen, bezogen auf Gallussäure, mit $^n/_{40}$-NaOH angewandt. Die Methode wurde dadurch verschärft, daß an Stelle des Tüpfelns auf Lackmuspapier Bromkresolpurpur als Indicator zugesetzt wurde. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, die erste Farbänderung des Indicators zu einem hellen bräunlichen Rot als Ende der Titration zu wählen. Die violette Farbe von Bromkresolpurpur im alkalischen Gebiet läßt sich bei den häufig erheblich gefärbten Spaltlösungen, mögen sie vom fermentativen oder vom chemischen Abbau herrühren, nicht so exakt fixieren. Bei dem gewählten Umschlagspunkt verbrauchen 10 ccm genau 0,5-proc. Gallussäure 11,56 ± 0,02 ccm $^n/_{40}$-NaOH statt theoretisch berechneten 11,75 ccm. Die Flüssigkeit hat dann eine p_H von 6,23. Es entspricht also 1 ccm $^n/_{40}$-NaOH = 0,004325 g Gallussäure.

Von der Spaltlösung wurden aus dem 1-Liter-Meßkolben je 10 ccm zur Analyse herausgenommen, mit 20 ccm destilliertem Wasser verdünnt und titriert. Der Verbrauch an $^n/_{40}$-NaOH betrug 30,20, 30,22, 30,23 ccm, im Mittel 30,22 ccm. Das entspricht 0,1307 g Gallussäure in 10 ccm Spaltlösung, mithin 13,07 g in der gesamten Lösung. Theoretisch war zu erwarten, daß der Gesamtbetrag an Gallussäure in der Spaltlösung 2, 0,03838 Mol = 13,05 g betragen würde, vorausgesetzt, daß die Spaltung in der angegebenen Zeit beendet war, und daß das Tanninmolekül 2 Moleküle Gallussäure gebunden enthielt.

Nachtrag zur Gallussäuretitration.

Bei Gelegenheit der vorstehend berichteten Gallussäurebestimmung sei ein Versuch wiedergegeben, der mehr für die fermentative Spaltung und die Bestimmung des Spaltwertes von Tannasepräparaten von Bedeutung ist, aber auch bei rein chemischer Spaltung von Nutzen sein kann. Er betrifft die Titration von Gallussäure neben Estern dieser Säure und wurde durchgeführt an variierten Gemischen von Gallussäure und Gallussäuremethylester in Lösungen, deren Konzentrationen stets gleich, nämlich 0,5 Proc., bezogen auf freie Gallussäure, waren.

Lösung *A*: 0,8298 g Gallussäure + 1 aq wurden zu 150 ccm in Wasser gelöst.

Lösung *B*: 1,2192 g Gallussäuremethylester, 11,2 Proc. Wasser enthaltend (0,3137 g Subst. verloren beim Trocknen 0,0351 g), wurden zu 200 ccm in Wasser gelöst.

---

[1]) H. 116, 282 (1921).

Digitized by Google

Die Gemische aus *A* und *B*, zusammen immer 10 ccm, wurden nach Zusatz von 10 Tropfen Bromkresolpurpur-lösung auf die erste Farbänderung des Indicators (vgl. oben) titriert. Für den Verbrauch an Lauge ist der mit dem Faktor der Lauge multiplizierte Mittelwert aus drei Einzeltitrationen wiedergegeben.

Die nachstehende Tabelle gestattet es, bei Einhaltung der Konzentration von 0,5 Proc., bezogen auf freie Gallussäure, direkt die Spaltung von Gallussäureestern in Procenten anzugeben.

ccm *A* (Säure)	ccm *B* (Ester)	ccm $^n/_{40}$-NaOH
0	10	0,395
0,5	9,5	0,966
1,0	9,0	1,513
1,5	8,5	2,062
2,0	8,0	2,647
2,5	7,5	3,181
3,0	7,0	3,741
4,0	6,0	4,843
5,0	5,0	5,93
6,0	4,0	7,06
7,0	3,0	8,19
8,0	2,0	9,28
9,0	1,0	10,46
9,5	0,5	11,00
10,0	0	11,56

Das Methylacetal des Zuckers (Methyl-hamamelosid).

Nach der Hydrolyse des Gerbstoffacetals und Neutralisation der Natronlauge mit der äquivalenten Menge Salzsäure wurde die Lösung im Vakuum bis auf etwa ein Fünftel des Anfangsvolumens eingeengt. Die Hauptmenge der Gallussäure krystallisierte dabei aus, wurde abgetrennt und mit Eiswasser gewaschen. Der noch im Filtrat und Waschwasser gelöste Rest wurde durch 24stündiges Ausäthern entfernt. Die wäßrige Lösung lieferte nun meist keine Eisenchlorid-Reaktion mehr.[1])

[1]) Wenn doch noch eine solche auftrat, blieb die Lösung einen Tag über Faserton, in hartnäckigen Fällen über Bleicarbonat stehen, worauf keine Färbung mehr mit $FeCl_3$ festzustellen war. Bei Anwendung von $PbCO_3$ wurde die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Bleiresten befreit.

Digitized by Google

Neben dem Methyl-hamamelosid enthielt die Lösung nun nur noch Kochsalz. Sie wurde im Vakuum bis zur Trockenheit verdampft und der Rückstand zweimal heiß mit Essigester extrahiert. Die Essigesterextrakte wurden wiederum eingeengt und durch mehrmalige Zugabe von Wasser und Weiterführung der Destillation völlig von dem organischen Lösungsmittel befreit. Der übrig bleibende Sirup wurde in Wasser aufgenommen und, da die Lösung stets leicht trüb war, über Talk filtriert. Das klare Filtrat wurde darauf im Vakuum eingeengt, in ein weites Präparatenglas gespült und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz eingetrocknet. Die Ausbeute betrug 70—80 Proc. d. Th., bezogen auf getrockneten Gerbstoff. Das auf diese Weise gewonnene Methyl-hamamelosid ist ein farbloser Sirup, der Fehlingsche Lösung auch bei längerem Kochen nicht reduziert. Soda-alkalische Permanganatlösung wird dagegen schon kalt sehr rasch gelb gefärbt, während Bromlösungen nicht verändert werden. Der Sirup ist in Wasser, Alkohol, Methyl- und Äthylacetat löslich, in Äther unlöslich.

Zur Analyse wurde er über P_2O_5 bei 12 mm zuerst bei 55°, dann bei 80° getrocknet.

I. 3,993 mg Subst.: 6,300 mg CO_2, 2,540 mg H_2O. — 4,245 mg Subst.: 5,307 mg AgJ.

II. 4,930 mg Subst.: 7,860 mg CO_2, 3,160 mg H_2O. — 10,226 mg Subst.: 12,374 mg Ag.

III. 4,274 mg Subst.: 6,775 mg CO_2, 2,830 mg H_2O.

	$C_7H_{14}O_6$ (194)		
Ber.	C 43,30	H 7,27	OCH_3 15,99
Gef.	„ 43,14, 43,48, 43,23	„ 7,14, 7,17, 7,41	„ 16,47, 15,97.

Spez. Drehung. Auf 1 ccm Methylalkohol 50,54 mg getr. Subst. Rohrlänge 0,5 dm. $\alpha = -1{,}96°$; $[\alpha]^{18}_{5890,3} = -75°$.

Der Methyl-hamamelosid-Sirup wurde im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 180—190° destilliert. Im Kolben blieb nur wenig dunkler Rückstand. Das Destillat war ein sehr zäher (nicht fließender), fast farbloser Sirup, der die gleiche Zusammensetzung (obige Analyse III) und dieselben Eigenschaften aufwies wie das undestillierte Pro-

Digitized by Google

dukt. Auch nach der Destillation konnte das Methyl-hamamelosid nicht krystallisiert erhalten werden.

Acetat des Methylhamamelosids.

0,75 g Methyl-hamamelosid (nicht destilliert) wurden mit einem Gemisch von 10 ccm trockenem Pyridin und 6 ccm Essigsäure-Anhydrid übergossen und 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen aufbewahrt. Der Sirup löste sich dabei vollständig. Darauf wurde im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem KOH allmählich eingeengt. Es entstand ein hellbrauner Sirup, der nicht krystallisierte, selbst nachdem er mit vorher erhaltenen Krystallen von acetyliertem Methyl-hamamelosid geimpft worden war. Er wurde mit tiefsiedendem Petroläther ausgekocht. Dabei ging ein farbloser Anteil in Lösung, der sich beim längeren Stehen der Petrolätherlösung als farbloses Öl abschied. Der von Petroläther nicht aufgenommene Anteil wurde in wenig absolutem Äther gelöst. Die filtrierte farblose Lösung wurde bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther versetzt, dann im Eisschrank aufbewahrt. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation. Durch Zugabe von mehr Petroläther und weitere 2 Tage Stehens im Eisschrank wurde die Abscheidung vervollständigt. Sie bestand aus langen (1—2 mm), weißen, seideglänzenden Nädelchen, die an der Glaswand hafteten und leicht mit Petroläther auszuwaschen waren. Sie schmolzen ohne Zersetzung scharf bei 72,5°.

Der Methoxyl- und Acetylbestimmung zufolge sind drei Hydroxylgruppen acetyliert.

I. 5,210 mg Subst.: 3,860 mg AgJ. — II. 4,780 mg Subst.: 3,390 mg AgJ. — III. 4,860 g Subst. verbrauchen 4,609 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

$C_{13}H_{20}O_9$ (3 Acetylgr.)	Ber.	OCH_3 9,68		CH_3CO 40,36
$C_{15}H_{22}O_{10}$ (4 „)	Ber.	„ 8,57		„ 47,42
	Gef.	„ 9,80, 9,37		„ 40,78.

Spez. Drehung: 41,100 mg Subst. zu 1 ccm in abs. Alkohol, 0,5 dcm-Rohr: $\alpha = -0{,}75$; $[\alpha]_{Hg}^{20} = -34{,}8°$.

Die Bestimmung der freien Hydroxylgruppen im Methyl-hama-

Digitized by Google

melosid nach der Methode von A. Verley und Fr. Bölsing[1]), die ja auch auf Acetylierung beruht, lieferte zwar keinen sehr exakten Wert für 3 oder 4 Hydroxylgruppen, liegt aber sehr viel näher an 3. Das läßt nun natürlich nicht schließen, daß nur 3 Hydroxyle im Molekül vorhanden sind; die Anwesenheit von vieren steht nach allen vorhergehenden Analysen außer Zweifel. Aber diese Bestimmung beweist auch, daß 3 Hydroxyle sich leicht acetylieren lassen, während das vierte (tertiäre) nur äußerst unvollkommen reagiert.

0,1628 g Subst. (getr.) ergaben nach 3 tägiger Einwirkung des Acetylierungsgemisches bei 34° C einen Minderverbrauch an $^n/_2$-NaOH von 5,35 ccm gegenüber den Blindversuchen; das entspricht 0,115 g CH_3CO.

4 Acetylgr.	Ber.	CH_3CO	88,66
3 „	„	„	66,50
	Gef.	„	70,61.

Spaltung des Methyl-hamamelosids.

Die Spaltung des Methyl-hamamelosids wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, wie sie K. Freudenberg und Mitarbeiter[2]) für eine Reihe von Glucosiden und ähnlichen Verbindungen, ausgearbeitet haben.

0,5365 g getr. Acetalsirup, 0,4978 g freiem Zucker entsprechend, wurden zu 10 ccm in Wasser gelöst, mit 10 ccm n-H_2SO_4 vermischt und in einem Thermostaten von 70° gebracht. Die Drehung wurde bei 18° in einem 1 dcm-Rohr gemessen, die spezifische Drehung bei Messung 5 auf Konzentration an freiem Zucker bezogen.

Messung	Zeit (Min.)	α	$[\alpha]^{18}_{546}$	k
1	0	−1,98°	−74 °	—
2	90	−1,49	—	$35{,}5 \cdot 10^{-4}$
3	445	−0,49	—	$40{,}1 \cdot 10^{-4}$
4	545	−0,45	—	$35{,}4 \cdot 10^{-4}$
5	1305	−0,19	− 7,6°	(Endwert)
6	1425	−0,20	—	—

Schon vor Ablauf von 24 Stunden war die Inversion beendet. Die erreichte Enddrehung stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit überein mit dem Drehungswert des Hama-

[1]) B. 34, 3354 (1901); ferner V. L. Peterson u. E. S. West, Journ. Biol. Chem. 74, 379 (1927).

[2]) Vgl. Anm. 1, S. 254.

Digitized by Google

melis-Zuckers, den K. Freudenberg und F. Blümmel[1]) angeben, nämlich $[\alpha]_{5}^{22\frac{1}{8}} = -7{,}1^{0}$.

Zur präparativen Spaltung genügte eine 20stündige Einwirkung der Schwefelsäure bei 70°. Die Lösung wurde dann mit $BaCO_3$ neutralisiert und nach Beseitigung des $BaSO_4$ im Vakuum eingeengt. Der Zucker wurde auch auf diese Weise nur als Sirup erhalten. Zur weiteren Verwendung wurde auf seine Isolierung verzichet und die von $BaSO_4$ befreite Zuckerlösung zur Oxydation mit HgO in Gegenwart von $CaCO_3$ verwendet.

Die Ester der vier Capronsäuren.

Der p-Bromphenacyl-ester der *n-Capronsäure*, nach den Angaben der amerikanischen Autoren[2]) hergestellt und mehrmals aus 63-proc. Alkohol umkrystallisiert, bildet farblose glänzende Blättchen vom Schmelzp. 71°, ebenso der p-Jod-ester[3]) (Schmelzp. 81°).

p-Jod-phenacyl-ester der Methyl-propyl-essigsäure.[4]) 1,16 g Säure [116] wurden mit 10 ccm $^{n}/_{1}$-KOH neutralisiert und durch Wasserzusatz auf 60 ccm Volumen gebracht. Dazu wurden 3,16 g[5]) ω-Br-p-J-acetophenon [325] und 120 ccm 96-proc. Alkohol gegeben und 1 Stunde unter Rückflußkühlung gekocht. Nach Erkalten und kurzem Stehen schied sich der Ester krystallin ab. Er schmolz bei 62–64° und wurde zuerst aus 110 ccm 63-proc. Alkohol, dann aus wenig tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Lange, farblose, perlmutterglänzende Nadeln, die scharf bei 66° schmolzen.

4,456 mg Subst.: 7,597 mg CO_2, 1,937 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_3J$	Ber.	C 46,66	H 4,76
	Gef.	„ 46,50	„ 4,86.

p-Jod-phenacyl-ester der Diäthyl-essigsäure. Ansatz, Durchführung und Reinigung wie beim vorstehenden Ester. Auch hier trat nach dem Erkalten freiwillige Krystallisation ein. Farblose, glänzende Blättchen, die bei 54° schmolzen.

4,728 mg Subst.: 8,010 mg CO_2, 2,020 mg H_2O.

Gef. C 46,20 H 4,87 (Ber. wie oben).

---

[1]) A. 440, 51 (1924). [2]) Am. soc. 42, I, 1048 (1920).

[3]) a. a. O. S. 1051.

[4]) Säure dargestellt nach Stiassny, M. 12, 594 (1891).

[5]) Es ist vorteilhaft, etwas weniger als die berechnete Menge der Halogenverbindung zu verwenden, da ein etwaiger Überschuß daran die Reinigung der Ester erschwert.

Digitized by Google

p-Jod-phenacyl-ester der Methyl-isopropyl-essigsäure.[1]) Ansatz wie oben. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus 63-proc. Alkohol 65—66°, aus wenig Petroläther umkrystallisiert scharf bei 66°.

4,370 mg Subst.: 7,440 mg CO_2, 1,700 mg H_2O.

Gef. C 46,43 H 4,35.

Reduktion der Hexonsäure.

Die Reduktionen der Gluconsäure, der Saccharinsäuren und der Hexonsäure der Hamamelose wurden in ganz ähnlicher Weise durchgeführt und aufgearbeitet, so daß es ausreichend erscheint, einen Versuch zu beschreiben, und zwar den wichtigsten. Von experimentellen Einzelheiten der übrigen seien nur die Mengen der Ausgangs- und Endstoffe, sowie die Schmelzpunkte und Analysen der zur Identifizierung hergestellten Ester angegeben.

1. *Gluconsäure.*

a) 5 g gluconsaures Ca [430] lieferten 0,8 g n-capronsaures Kalium [154]; das entspricht einer Ausbeute von 22,4 Proc. d. Th. Der p-Bromphenacylester schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 71°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Ester 70,7°.

4,328 mg Subst.: 8,494 mg CO_2, 2,134 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_3Br$ Ber. C 53,67 H 5,48

Gef. „ 53,52 „ 5,52.

b) 5 g gluconsaures Ammonium [213] ergaben 1,12 g n-capronsaures Kalium [154]; das entspricht 31 Proc. d. Th. Der p-Jodphenacylester schmolz, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 83°; Mischschmelzpunkt 82,5°.

4,180 mg Subst.: 7,180 mg CO_2, 1,650 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_3J$ Ber. C 46,66 H 4,76

Gef. „ 46,81 „ 4,41.

2. *Saccharinsäure.*

4 g saccharinsaures Ca [398] lieferten 0,34 g methyl-propylessigsaures Kalium [154]; das sind 11 Proc. d. Th. Der p-Jodphenacylester schmolz bei 66° und zeigte im Gemisch mit dem Ester der synthetischen Säure keine Depression.

3. *Isosaccharinsäure.*

9,2 g isosaccharinsaures Ca [398] (über freies Isosaccharin gereinigt) führten zu 0,257 g methyl-propyl-essigsaurem Kalium; das kommt 3,6 Proc. Ausbeute gleich. Der p-Jod-ester, einmal aus Petroläther umkrystallisiert, schmolz bei 65°; Mischschmelzp. 65°.

2,715 mg Subst.: 4,665 mg CO_2, 1,170 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_3J$ Ber. C 46,66 H 4,76

Gef. „ 46,88 „ 4,82.

---

[1]) Dargestellt nach van Romburgh, R. 5, 234 (1886).

Digitized by Google

Die Hexonsäure der Hamamelose.

a) 9,5 g Ammoniumsalz der Hexonsäure (Schmelzp. 152°) [213] wurden mit 2,8 g rotem Phosphor und 90 ccm Jodwasserstoffsäure, Dichte 2,00 (E. Merck) vermischt und 14 Stunden unter Rückfluß gekocht. (Das zu Anfang in großer Menge aus dem Kühler strömende Jodwasserstoffgas wurde in verdünnter Lauge absorbiert.) Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune Flüssigkeit mit demselben Volumen Wasser verdünnt und viermal ausgeäthert. Die mit $CaCl_2$ getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Einengen ein dunkles Öl. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und unter Eiskühlung mit Zinkstaub versetzt. Es trat ziemlich rasch Entfärbung ein. Nach einigen Stunden wurde der Kolbeninhalt, der deutlich mineralsauer sein mußte, mit Wasserdampf destilliert, bis einige Kubikzentimeter aufgefangener Flüssigkeit klar blieben. Das Destillat, 150—200 ccm, färbte blaues Lackmuspapier rot, Kongopapier nur schwach violett; mit Bariumnitrat lieferte es keine Fällung und mit Silbernitrat in salpetersaure Lösung nur eine schwache, gelblich erscheinende Trübung. Es wurde in einer Stöpselflasche mit $CaCO_3$ (großer Überschuß) versetzt und geschüttelt, wobei sich ein geringer Überdruck zeigte, wurde dann über Nacht stehen gelassen und schließlich noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nun wurde über Talk abgesaugt und das klare, farblose Filtrat mehrfach in kleinen Portionen ausgeäthert zur Beseitigung etwa vorhandenen Lactons von nicht völlig reduzierter Säure. Beim Einengen der wäßrigen Lösung bis zur Trockenheit entstand eine farblose Abscheidung, die in kochendem Alkohol gelöst wurde. Die alkoholische Lösung, von Resten von $CaCO_3$ abfiltriert, wurde wiederum eingeengt. Das zurückbleibende Ca-Salz der Fettsäure erforderte etwa 1 ccm $2n\text{-}H_2SO_4$ zur Freilegung der Säure (blaue Kongo-Reaktion). Die freie Säure wurde ausgeäthert und nach Verjagen des Äthers mit n-KOH und Phenolphtalein neutralisiert.

Der Verbrauch an Lauge betrug 1,544 ccm und wurde der Berechnung der Ausbeute zugrunde gelegt. 1,544 ccm n-KOH ent-

Digitized by Google

sprechen 0,238 g Kaliumsalz der Fettsäure; daraus ergibt sich eine Ausbeute von 3,5 Proc. d. Th.

Nach der Neutralisation der Säure wurde eine Spur sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure zugesetzt, damit die Lösung zur Veresterung gerade ein wenig freie Säure enthielt. Das Gesamtvolumen der wäßrigen K-Salzlösung wurde auf genau 10 ccm gebracht, darauf wurden 0,46 g[1]) ω-Br-p-J-acetophenon und 20 ccm 96-proc. Alkohol zugesetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten trat freiwillige, reichliche Krystallisation des Esters ein. Das etwas gelbliche Präparat schmolz bei 64°. Aus wenig Petroläther umkrystallisiert, wurden lange farblose, perlmutterglänzende Nadeln erhalten, die scharf bei 66° schmolzen.

Mischschmelzpunkt mit d-Jod-ester:
der synthetischen Methyl-propyl-essigsäure 66°,
„ „ n-Capronsäure 60—70° unscharf,
„ „ Diäthyl-essigsäure 48—51°,
„ „ Methyl-isopropyl-essigsäure 52°.

4,440, 4,470 mg Subst.: 7,560, 7,600 mg CO_2, 1,790, 1,810 mg H_2O

$C_{14}H_{17}O_3J$ Ber. C 46,66 H 4,76 .
Gef. „ 46,44, 46,37 „ 4,51, 4,53.

b) Beim zweiten Reduktionsversuch wurden 7,4 g Ammoniumsalz der Hexonsäure mit 2,2 g Phosphor und 70 ccm HJ (Dichte 2,00) in Reaktion gebracht. Der Verbrauch an n-KOH zur Neutralisation der entstandenen und gereinigten Fettsäure betrug 1,70 ccm. Das entspricht 0,262 g Kaliumsalz der Fettsäure und somit einer Ausbeute von 4,9 Proc. d. Th. Der p-Jodphenacylester schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 65,5°.

Mischschmelzpunkt mit d-Jod-ester:
der synthetischen Methyl-propyl-essigsäure 66°,
„ „ n-Capronsäure 56—63°,
„ „ Diäthyl-essigsäure 49—52°,
„ „ Methyl-isopropyl-essigsäure 51—61°.

3,730 mg Subst.: 6,410 mg CO_2, 1,560 mg H_2O.
Ber. wie oben. Gef. C 46,87 H 4,68 .

Eine alkoholische Lösung, die 24,3 mg Subst. in 1 ccm gelöst enthielt, zeigte keine Drehung.

Die Mehrzahl der Mikro-Kohlenwasserstoff- und Acetyl-Bestimmungen dieser Arbeit wurde von Herrn Eder und Fräulein Lang ausgeführt.

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 268.

Digitized by Google

Über Struktur und spektrochemisches Verhalten einiger Triphenylmethan- und Acetylen-Derivate;

von *K. v. Auwers* und *F. Bergmann*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 15. Oktober 1929.)

Vor kurzem[1]) haben Wieland und Kloss einen Körper beschrieben, dem sie nach Entstehung und Zusammensetzung die Formel eines *Bis-triphenylmethyl-acetylens* oder *Hexaphenyl-butins* (I) beilegten.

I $(C_6H_5)_3C-C\equiv C-C(C_6H_5)_3$

II $(C_6H_5)_2CH-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-CH(C_6H_5)_2$.

Jedoch erweckte die unerwartete Beständigkeit und chemische Indifferenz der Verbindung Zweifel an ihrer Natur, so daß die genannten Autoren auch die Formel II für sie in Betracht zogen.

Da es von Interesse war, die Konstitution des eigenartigen Kohlenwasserstoffs mit Sicherheit festzustellen, und chemische Mittel sich vorläufig als unzureichend erwiesen hatten, schien es uns der Mühe wert zu sein, die Aufklärung auf spektrochemischem Wege zu versuchen. Allerdings war es von vornherein klar, daß diese Aufgabe nicht so einfach war, wie sie scheinen könnte, denn es genügte nicht, allein die Konstanten der fraglichen Verbindung zu bestimmen, sondern man mußte eine ganze Reihe von Hilfssubstanzen mit heranziehen, um die zu erwartenden Zahlen richtig bewerten zu können. Vor allem aber drohte das Unternehmen an der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs zu scheitern, denn er mußte wegen seines hohen Schmelzpunktes in Lösung untersucht werden, jedoch fand sich kein für spektrochemische Zwecke geeignetes Mittel, das ihn so reichlich aufgenommen hätte, als es normalerweise für die Messungen notwendig gewesen wäre. Ver-

[1]) A. 470, 201 (1929).

Digitized by Google

hältnismäßig am brauchbarsten erwies sich *α-Methyl-naphtalin*, doch konnten auch in diesem Mittel selbst bei 100° nur 2,5—3-proc. Lösungen hergestellt werden. Bei so niedrigen Konzentrationen sind völlig genaue Bestimmungen nicht mehr möglich[1]), zumal wenn alle Operationen bei höherer Temperatur ausgeführt werden müssen. Wurde z. B. die Dichte der auf 100° erhitzten Lösung auch nur um 0,0001 fehlerhaft bestimmt, so fiel bei der Berechnung die Molrefraktion um 0,3—0,4 zu hoch oder zu niedrig aus. Wenn wir trotzdem auf die Untersuchung nicht verzichtet haben, so geschah es, weil der eine von uns (B.) in der Ausführung schwieriger spektrochemischer Bestimmungen große Erfahrung und Übung besaß, und man daher hoffen durfte, bei peinlichster Genauigkeit im Arbeiten und mehrfacher Wiederholung der Bestimmungen schließlich doch hinreichend zuverlässige Mittelwerte zu erhalten.

Die optische Entscheidung zwischen den beiden oben gegebenen Formeln beruht darauf, daß ein Körper I in seinem Molekül keine aktive Konjugation enthält, daher annähernd normale spektrochemische Konstanten besitzen soll. Im Molekül des Isomeren II findet sich dagegen eine fortlaufende Konjugation, die kräftige Exaltationen hervorrufen muß.

Zunächst war festzustellen, ob für die optische Untersuchung von Triphenylmethan-derivaten und phenylierten Acetylenen α-Methyl-naphtalin ein zulässiges Lösungsmittel ist, d. h. ob die in Lösungen gefundenen Werte mit den in homogenen Schmelzen erhaltenen genügend übereinstimmen.

Zu diesem Zweck wurden *Triphenylmethan*, *Phenyl-acetylen* und *Diphenyl-acetylen* jeweils in homogenem Zustand und in Methyl-naphtalin untersucht. Die Zahlen der Tab. I (Nr. 1, 4 und 5) zeigen, daß die Werte der zusammengehörigen Beobachtungsreihen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die kleinen Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen beim Triphenylmethan sind auf Rechnung der Benzolkerne zu setzen. Daß sie nicht noch

[1]) Vgl. A. **430**, 178 (1923); B. **60**, 2134 (1927).

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.	Formel	Proz.-gehalt	t^0	E Σ_a	E Σ_D	E ($\Sigma_\beta - \Sigma_a$)	E ($\Sigma_\gamma - \Sigma_a$)	E $\Sigma_D^{20^0}$
1	$CH(C_6H_5)_3$	100	99,0	*+0,57*	—	*+ 18 %*	*+20 %*	— [1]
		100	100,5	*+0,57*	*+0,59*	*+ 18*	—	+0,3
		12,010	18,2	+0,48	+0,54	+ 19	—	+0,55
2	$(C_6H_5)_3C.O.CH_2.CH_2.O.C(C_6H_5)_3$	9,496	99,4	*+0,34*	*+0,30*	*+ 12*	—	±0,0
3	$(C_6H_5)_3C.O.CH_2.CH(OH).CH_2.O.C(C_6H_5)_3$	11,419	17,8	+0,05	+0,11	+ 22	—	+0,1
4	$C_6H_5.C{=}CH$	100	20,0	+1,26	—	+ 36	+40	— [2]
		100	23,1	+1,34	+1,37	+ 35	+41	+1,35 [3]
		24,730	20,9	+1,49	+1,54	+ 37	—	+1,55
5	$C_6H_5.C{=}C.C_6H_5$	100	99,8	*+3,62*	*+3,63*	*+101*	—	+3,55
		11,991	20,6	+3,21	+3,41	+100	—	+3,4
6	$(C_6H_5)_2CH.C{=}C.CH(C_6H_5)_2$	8,624	19,8	+0,63	+0,68	+ 7 %	—	+0,7
		8,823	23,3	+0,53	+0,59	+ 11	—	+0,6
7	$(C_6H_5)_3C.C{=}C.C(C_6H_5)_3$	2,640	100,0	*+0,96*	*+0,99*	*+ 19*	—	+0,7
		2,799	100,2	*+0,71*	*+0,77*	*+ 17*	—	+0,45
		2,957	99,5	*+0,47*	*+0,33*	*+ 2*	—	+0,05
8	$(C_6H_5)_2CH.C{=}C.C_6H_5$	9,171	21,6	+1,22	+1,32	+ 35 %	+35 %	+1,3
9	$(C_6H_5)_3C.C{=}C.C_6H_5$	8,178	20,5	+0,97	+1,04	+ 35	—	+1,05
		9,059	22,6	+1,03	+1,08	+ 34	—	+1,1
10	$(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_3C.C{\equiv}C.C_6H_5$	9,017	21,3	+1,68	+1,79	+ 39	+37	+1,8

[1]) Aus Beobachtungen von Perkin sen [Soc. **69**, 1230 (1896)] berechnet.
[2]) Aus Beobachtungen von Brühl [A. **235**, 13 (1886)] berechnet.
[3]) Bestimmungen von Hrn. Dr. A. Boennecke (1911).

Digitized by Google

größer sind, deutet darauf hin, daß Anhäufung von Phenylgruppen, ähnlich wie die von Alkylen, an einem Kohlenstoffatom einen deprimierenden Einfluß ausübt. Die Exaltationen des Phenylacetylens ähneln denen des Styrols, während das Diphenyl-acetylen dem Stilben[1]) gleicht, doch ist seine Dispersion weniger erhöht.

Weiter war zu prüfen, ob etwa Körper mit so hohem Molekulargewicht, wie es das Hexaphenyl-butin besitzt, und mit so viel Benzolresten irgendwelche optischen Besonderheiten aufweisen. Ein geeignetes Material hierfür bot sich in den *Triphenylmethyläthern* des *Glykols* und des *Glycerins* (Nr. 2 und 3), von denen uns Hr. Helferich reine Präparate gütigst zur Verfügung stellte. Das Brechungsvermögen dieser Substanzen erwies sich bei der Untersuchung in α-Methyl-naphtalin als völlig normal, die Dispersion als schwach erhöht; auch hier läßt sich eine deprimierende Wirkung des Triphenylmethylrestes vermuten.

Nach dem günstigen Ausfall dieser Vorstudien konnte man an die eigentliche Aufgabe herantreten. Untersucht wurden außer dem fraglichen *Hexaphenyl-butin* (Nr. 7) das *sym. Tetraphenyl-butin* (Nr. 6), eine Verbindung, die sicher keine aktive Konjugation besitzt, sowie 3 Substanzen mit einer aktiven Konjugation, nämlich das *Triphenyl-*, *Tetraphenyl-* und *p-Tritolyl-propin* (Nr. 8—10). Sämtliche Präparate stammten von Hrn. Wieland, dem wir für dieses Entgegenkommen verbindlichst danken.

Das *Tetraphenyl-butin*, von den 8,5—9-proc. Lösungen in Methyl-naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden konnten, gab $E\Sigma$-Werte, die in der Refraktion mit denen des Triphenylmethans übereinstimmen, während sie in der Dispersion etwas niedriger sind.

Bei der Untersuchung des vermutlichen *Hexaphenyl-butins* lieferte die erste Beobachtungsreihe ein vortrefflich zu der angenommenen Formel passendes Zahlenmaterial, die zweite — nicht in die Tabelle aufgenommene — jedoch zu hohe Werte. Die Ergebnisse einer dritten und vierten

[1]) **A. 443**, 182 (1925).

Digitized by Google

Tabelle

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-gehalt	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	Triphenyl-methan	$C_{19}H_{16}$	244,13	100	99,0	*1,01405*	*1,57779*	—
				100	100,5	*1,0155*	*1,57883*	*1,58516*
				12,010	18,2	1,0262	1,61043	1,61871
	α-Methyl-naphtalin			100	18,2	1,02085	1,61007	1,61844
2	Glykol-bis-triphenyl-methyl-äther	$C_{40}H_{34}O_2$	546,27	9,496	99,4	*0,9746*	*1,57528*	*1,58298*
	α-Methyl-naphtalin			100	99,4	*0,9617*	*1,57235*	*1,58026*
3	Glycerin-α,α′-bis-triphenylmethyl-äther	$C_{41}H_{36}O'O_2$	576,29	11,419	17,8	1,0363	1,61150	1,61978
	α-Methyl-naphtalin			100	17,8	1,0217	1,61051	1,61889
4	Phenyl-acetylen	C_8H_6	102,05	100	20,0	0,9295	1,54160	—
				100	23,1	0,9265	1,54095	1,54719
				24,730	20,9	0,9950	1,59156	1,59950
	α-Methyl-naphtalin			100	20,9	1,0190	1,60873	1,61721
5	Tolan	$C_{14}H_{10}$	178,08	100	99,8	*0,9657*	*1,60600*	*1,61637*
				11,991	20,6	1,0200	1,61323	1,62196
	α-Methyl-naphtalin			100	20,6	1,0188	1,60881	1,61721
6	Tetraphenyl-butin	$C_{28}H_{22}$	358,18	8,624	19,8	1,0238	1,60963	1,61792
	α-Methyl-naphtalin			100	19,8	1,0195	1,60927	1,61765
				8,823	23,3	1,0221	1,60839	1,61669
	α-Methyl-naphtalin			100	23,3	1,0172	1,60786	1,61625
7	Hexaphenyl-butin	$C_{40}H_{30}$	510,24	2,640	100,0	*0,9629*	*1,57327*	*1,58107*
	α-Methyl-naphtalin			100	100,0	*0,9604*	*1,57226*	*1,58017*
				2,799	100,2	*0,9634*	*1,57327*	*1,58107*
	α-Methyl-naphtalin			100	100,2	*0,9606*	*1,57226*	*1,58008*
				2,957	99,5	*0,9637*	*1,57345*	*1,58125*
	α-Methyl-naphtalin			100	99,5	*0,9606*	*1,57244*	*1,58035*
8	Triphenyl-propin	$C_{21}H_{16}$	268,13	9,171	21,6	1,0220	1,60964	1,61802
	α-Methyl-naphtalin			100	21,6	1,0182	1,60846	1,61685
9	Tetraphenyl-propin	$C_{27}H_{20}$	344,16	8,178	20,5	1,0254	1,61152	1,61989
	α-Methyl-naphtalin			100	20,5	1,0192	1,60909	1,61747
				9,059	22,6	1,0240	1,61100	1,61937
	α-Methyl-naphtalin			100	22,6	1,0170	1,60811	1,61651
10	p-Tritolyl-phenyl-propin	$C_{30}H_{26}$	386,21	9,017	21,3	1,0214	1,61009	1,61838
	α-Methyl-naphtalin			100	21,3	1,0182	1,60846	1,61685

Digitized by Google

II.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$E M_\alpha$	$E M_D$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1,59965	*1,61364*	78,49	*79,87*	79,14	—	2,08	*2,45*	3,31	*4,00*	*+1,38*	—	*+0,37*	*+0,66*
1,60079	—		*79,88*		*80,59*		2,45		—	*+1,39*	*+1,45*	*+0,37*	—
1,63973	—		79,67		80,46		2,47		—	+1,18	+1,32	+0,39	—
1,64009	—												
1,60285	—	167,28	*169,13*	168,59	*170,22*	4,27	*4,80*	6,88	—	*+1,85*	*+1,63*	*+0,53*	—
1,60043	—												
1,64088	—	173,40	173,69	174,74	175,36	4,35	5,31	7,01	—	+0,29	+0,62	+0,96	—
1,64052	—												
1,56456	1,57899	33,24	34,53	33,54	—	0,89	1,21	1,40	1,96	+1,29	—	+0,32	+0,56
1,56371	1,57843		34,61		34,94		1,20		1,97	+1,37	+1,40	+0,31	+0,57
1,61969	—		34,76		35,11		1,22		—	+1,52	+1,57	+0,33	—
1,63869	—												
1,64302	—	57,15	*63,59*	57,65	*64,47*	1,54	*3,10*	2,45	—	*+6,44*	*+6,82*	*+1,56*	—
1,64443	—		62,86		63,73		3,08		—	+5,71	+6,08	+1,54	—
1,63878	—												
1,63895	—	114,15	116,41	115,09	117,52	2,99	3,19	4,79	—	+2,26	+2,43	+0,20	—
1,63931	—												
1,63767	—		116,05		117,19		3,37		—	+1,90	+2,10	+0,38	—
1,63776	—												
1,60115	—	161,96	*166,85*	163,31	*168,38*	4,30	*5,10*	6,90	—	*+4,89*	*+5,07*	*+0,80*	—
1,60034	—												
1,60115	—		*165,57*		*167,26*		*5,01*		—	*+3,61*	*+3,95*	*+0,71*	—
1,60025	—												
1,60124	—		*164,35*		*165,01*		*4,23*		—	+2,39	*+1,70*	*−0,07*	—
1,60043	—												
1,63933	1,65906	85,65	88,93	86,37	89,90	2,27	3,06	3,62	4,88	+3,28	+3,53	+0,79	+1,26
1,63844	1,65852												
1,64186	—	109,55	112,88	110,48	114,06	2,92	3,93	4,68	—	+3,33	+3,58	+1,01	—
1,63905	—												
1,64075	—		113,10		114,19		3,91		—	+3,55	+3,71	+0,99	—
1,63800	—												
1,63977	1,65950	123,35	129,82	124,33	131,23	3,13	4,35	5,02	6,90	+6,47	+6,90	+1,22	+1,88
1,63844	1,65852												

Digitized by Google

Untersuchung bestätigten dagegen das der ersten, wenn auch die Werte wegen der oben besprochenen Schwierigkeiten nicht ganz übereinstimmten, sondern ziemlich schwankten. Es muß daher in der verunglückten Beobachtungsreihe trotz aller Vorsicht ein kleiner Fehler — vermutlich in der Dichtebestimmung — stecken. Vergleicht man die Zahlen der drei anderen Reihen mit den $E\Sigma$-Werten der 3 Propin-derivate (Nr. 8—10), so erkennt man ohne weiteres, daß nur die letzteren Substanzen eine Konjugation im Molekül enthalten können; besonders klar tritt der Unterschied im Zerstreuungsvermögen zutage.[1]) Bedenkt man endlich, daß ein Kohlenwasserstoff von der Formel II ähnlich hohe Exaltationen besitzen müßte wie das Diphenylacetylen (Nr. 5), so kann auch nicht der geringste Zweifel mehr daran bestehen, daß der Verbindung tatsächlich die von Wieland angenommene Formel I zukommt.

Im Anschluß an diese Untersuchung haben wir uns bemüht, auch die Frage zu entscheiden, ob ein von Wieland und Kloss (a. a. O.) dargestelltes Keton das *Hexaphenyl-aceton* (III) oder das aus ihm durch Umlagerung entstandene *p-Triphenylacetyl-triphenylmethan* (IV) ist.

III $(C_6H_5)_3C—CO—C(C_6H_5)_3$ IV $(C_6H_5)_2CH—C_6H_4—CO—C(C_6H_5)_3$.

Wieder handelt es sich um 2 Körper, von denen der eine eine aktive Konjugation besitzt, der andere aber nicht. Jedoch liegen hier die Verhältnisse wesentlich ungünstiger als im ersten Fall. Denn im Molekül IV kommt nicht wie in II eine gehäufte Konjugation vor, sondern das System $—C=C—C=O$, das nur mäßige Exaltationen hervorruft.[2])

$$\begin{array}{c} \\ \\ \text{R} \end{array}$$

Es ist also fraglich, ob sich Substanzen, die nach diesen beiden Typen gebaut sind, in ihren spektrochemischen Kon-

---

[1]) Daß das *Tolylderivat* (Nr. 10) erheblich größere Exaltationen des Brechungsvermögens aufweist als die beiden anderen Propinderivate, wird nach Analogien eine Wirkung der drei para-ständigen Methyle sein.

[2]) Vgl. z. B. B. 45, 2765 (1912).

Digitized by Google

stanten soweit voneinander unterscheiden werden, daß Schlüsse auf die Struktur möglich sind.

Ein Präparat des fraglichen Ketons, das die Autoren als die Verbindung IV ansehen, verdankten wir Hrn. Wieland; als Vergleichssubstanz wählten wir an Stelle des nicht bekannten Körpers III das *sym. Tetraphenyl-aceton*, $(C_6H_5)_2CH—CO—CH(C_6H_5)_2$. Die Bestimmungen wurden wiederum in α-Methyl-naphtalin ausgeführt. Für das Wieland-Klosssche Keton wurden Exaltationen gefunden, die gut zu der angenommenen Formel passen, denn die Mittelwerte waren

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}64\,, \quad E\Sigma_D = +0{,}70\,, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +20\,\%\,.$$

Aber die Vergleichssubstanz lieferte nur wenig niedrigere Werte:

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}50\,, \quad E\Sigma_D = +0{,}55\,, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +14\,\%\,.$$

Die Annäherung der beiden Reihen kommt vermutlich dadurch zustande, daß im Tetraphenyl-aceton die 4 Phenyle in bekannter Weise das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen etwas über die Norm steigern, im Körper IV aber die zu erwartenden höheren Exaltationen durch die Wirkung des Triphenylmethylrestes etwas abgeschwächt werden.

Einen sicheren Beweis für die Formel IV hat somit die Spektrochemie hier nicht erbracht, und wir sehen daher von der Wiedergabe des Beobachtungsmaterials ab. Immerhin spricht auch das optische Verhalten des Körpers für jene Formel, die Wieland aus chemischen Gründen bevorzugt, denn das *Hexaphenyl-aceton* wird infolge seiner beiden Triphenylmethyl-reste wesentlich kleinere Exaltationen besitzen oder sogar völlig optisch normal sein.

Das der Tab. I zugrunde liegende Zahlenmaterial ist in Tab. II, die keiner weiteren Erläuterung bedarf, zusammengestellt.

Digitized by Google

Über die strukturellen Beziehungen zwischen Strychnin und Brucin[1]);

von *Frank Cortese*[2]).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 26. Oktober 1929.)

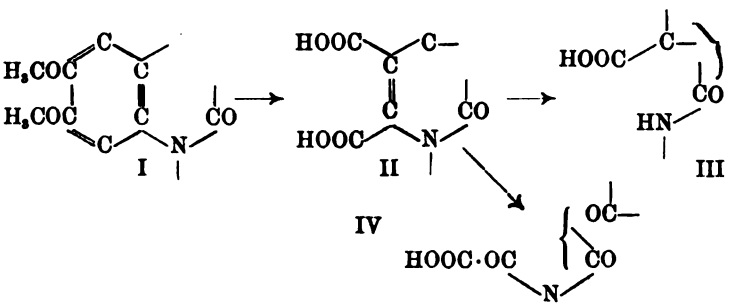
Vor kurzem ist von Wieland und Münster[3]) gezeigt worden, daß man bei geeigneter Anwendung von Chromsäure Brucin zu zwei schön krystallisierten Säuren $C_{16}H_{20}N_2O_4$ und $C_{17}H_{22}N_2O_6$ oxydieren kann, deren eine schon vor langer Zeit Hanssen in unreinem Zustand in Händen hatte. Dieser Autor führt an, daß die von ihm beschriebene Säure in gleicher Weise auch aus Strychnin zu erhalten sei, doch war die Reproduktion seiner Angaben bei wenigen orientierenden Versuchen einigen Schwierigkeiten begegnet. Einer Anregung von Prof. Wieland folgend habe ich den oxydativen Abbau des Strychnins etwas gründlicher studiert, mit dem Ergebnis, daß auch hier die beiden aus Brucin erhaltenen Säuren in reinem Zustand isoliert werden konnten. Damit ist die bisher allgemein geltende Auffassung, nach der sich Brucin vom Strychnin durch zwei am Benzolkern stehende Methoxylgruppen unterscheide, sichergestellt, denn darüber, daß bei der Oxydation des Brucins zuerst der Benzolkern zerstört wird, besteht auf Grund der Arbeiten von Leuchs kein Zweifel. Und wenn die beiden Alkaloide das Strukturgerüst von 17 C-Atomen gemeinsam haben, so kann der Verlust von 4 C-Atomen — ohne Verlust an Wasserstoff — ebenfalls nur auf Rechnung eines zertrümmerten Benzolkerns zu setzen sein.

In gleicher Weise ist es möglich gewesen, eine zweite von Hanssen beschriebene Säure $C_{19}H_{22}N_2O_6$ unter geeigneten Oxydationsbedingungen mit Chromsäure abzubauen

[1]) Über Strychnos-Alkaloide III. I und II A. **469**, 193 u. 216 (1929).
[2]) National Research Fellow (U. S. A.). [3]) A. **469**, 216 (1929).

Digitized by Google

und auch dieser Abbau hat zu den beiden erwähnten Säuren geführt. Diese Beziehungen bestätigen aufs neue die Zusammengehörigkeit der beiden Pflanzenbasen. Aus der Umwandlung der Säure $C_{19}H_{22}N_2O_6$ in $C_{16}H_{20}N_2O_4$ kann man ohne allzu großes Wagnis den Schluß ziehen, daß das Brucin (I) beim Übergang in C_{19} (II) die zwei benachbarten methoxylierten C-Atome des Benzolkerns verloren hat. An den geöffneten Stellen befinden sich 2 Carboxylgruppen. Diese Annahme hat bereits Leuchs gemacht. Der Abbau von C_{19} zu C_{16} könnte nach dem Schema II → III erfolgen, wobei gleichzeitig an anderer Stelle des Moleküls 2 H-Atome abgespalten werden müßten. $C_{17}H_{22}N_2O_6$ könnte etwa dem Ausdruck IV entsprechen.



In jüngster Zeit haben Leuchs und Kröhnke[1]), auch durch Oxydation mit Chromsäure, aus Diamino-strychnin ebenfalls die Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$ erhalten und ihnen gehört daher die Priorität hinsichtlich der experimentellen Sicherstellung der Zusammengehörigkeit von Strychnin und Brucin. Gleichzeitig sind Leuchs und Hofmann[2]) von einem Abbauprodukt des Kakothelins aus auf wenig übersichtlichem Weg zu derselben Säure gelangt. Sie sprechen die Vermutung aus, es sei ihr die um 2 H ärmere Formel $C_{17}H_{20}N_2O_6$ zu geben, jedoch sprechen dagegen die zahlreichen Analysen, die im hiesigen Laboratorium von der Substanz vorliegen und mit denen die meinigen hinsichtlich der Werte für Wasserstoff vollkommen übereinstimmen.

---

[1]) B. 62, 2176 (1929). [2]) B. 62, 2303 (1929).

Digitized by Google

Die Oxydation des Strychnins.

Man löst 50 g Strychnin in 150 ccm konz. Schwefelsäure und verdünnt mit 2000 ccm Wasser. Dazu läßt man bei einer Temperatur von 80—85° im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von 140 g CrO_3 in 350 ccm Wasser zufließen. Nach einer weiteren halben Stunde ist die Chromsäure vollständig verbraucht. Die Lösung versetzt man mit soviel einer bei 60° gesättigten Barytlösung, daß gerade alles Chrom neben der Schwefelsäure ausgefällt wird. Der abgesaugte Niederschlag wird dreimal mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vakuum auf etwa 50 ccm eingedampft. Dann wird das noch gelöste $Ba^{\cdot\cdot}$ mit Schwefelsäure sorgfältig ausgefällt und das von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' freie Filtrat im Vakuum auf etwa 25 ccm eingeengt.

Dabei scheiden sich aus der stets mehr oder weniger stark gelbbraun gefärbten Lösung bald gelbe 1 mm dicke Hexaeder aus. Wenn man die Restlösung noch einmal einengt, bekommt man noch mehr von der Säure in Gestalt feiner gelber Krystalle. Die ganze Ausbeute beträgt 2—3 g, also 4—6 Proc. Es ist die Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$.

Die Mutterlauge wird zum Trocknen in den Exsiccator gebracht. Der Rückstand ist pulvrig, nicht krystallinisch, hellgelb gefärbt, hygroskopisch und wiegt 5—10 g. Er enthält die Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$. 2 g Rückstand wurden mit 10 ccm Methylalkohol einige Minuten aufgekocht. Das hellbraune Pulver wurde abfiltriert. Umkrystallisation aus heißem Wasser gibt weiße feine Nadeln, die keinen bitteren Geschmack haben. Sie sind noch nicht weiter untersucht.

Das Filtrat davon wurde mit 10 ccm Methylalkohol verdünnt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, wobei er verschmierte. Das Filtrat wurde wieder mit 20 ccm Methylalkohol verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Der neue Niederschlag verhält sich wie eben beschrieben. Das Filtrat wurde zum Einengen in den Exsiccator gebracht. Nach wenigen Tagen erschienen einige mit Harz durchsetzte Krystalle, von denen man abfiltrierte. Das Filtrat wurde zum Trocknen wieder in den Exsiccator gebracht. Der

Digitized by Google

Rückstand wurde einige Minuten mit 3 ccm Methylalkohol gekocht. Ein fast weißes Pulver blieb zurück, das nach dem Absaugen mit Methylalkohol und Äther gewaschen wurde. Es wog 0,13 g. Es ist die Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

Identifizierung.

Schmelzpunkt	Mischschmelzpunkt	Schmelzpunkt der Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ aus Hanssen-Säure
312—314° (u. Zers.)	312° (u. Zers.)	314° (u. Zers.)

Alle drei Bestimmungen wurden gleichzeitig gemacht.

Optische Drehung: Eine 0,781proc. wäßrige Lösung drehte im 1,9 dm-Rohr − 1,75°.

$$[\alpha]_D^{23} = -117{,}9° \pm 3°.$$

Die Mikroanalyse für die bisher isolierte Substanz lieferte folgende Werte:

$C_{16}H_{20}N_2O_4$ (304)	Ber.	C 63,16	H 6,58	N 9,21
	Gef.	„ 62,07	„ 6,64	„ 9,15.

Wegen des zu niedrigen C-Wertes vgl. S. 284.

Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$. Die gelben Krystalle wurden in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle 2 Minuten (nicht länger!) gekocht. Die farblosen Krystalle wurden noch dreimal umkrystallisiert. Sie sind luftbeständig und bleiben glasklar.

Die Säure erleidet beim Trocknen im Hochvakuum bei 110° über P_2O_5 in 2 Stunden den 5 Mol H_2O entsprechenden Gewichtsverlust.

5,129 mg Subst.: 1,049 mg. — 4,922 mg Subst.: 0,0990 mg.

Ber. für $5H_2O$ 20,45 Gef. 20,45, 20,12.

4,080 mg, 3,932 mg Subst: 8,720 mg, 8,380 mg CO_2, 2,36 mg, 2,23 mg H_2O. — 2,589 mg, 2,416 mg Subst.: 0,169 ccm N_2 (24,5°, 759 mm), 0,173 ccm N_2 (23°, 762 mm).

$C_{17}H_{22}N_2O_6$ (350)	Ber.	C 58,30	H 6,29	N 8,00
	Gef.	„ 58,29, 58,16	„ 6,47, 6,34	„ 7,68, 8,28.

Optische Drehung: Eine 0,552-proc. wäßrige Lösung drehte im 2 dm-Rohr + 0,50°.

$$[\alpha]_D^{19} = +45{,}3° \pm 2°.$$

In allen diesen Eigenschaften stimmt die Verbindung mit der Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$ aus Brucin[1]) überein.

[1]) A. **469**, 221 (1929).

Digitized by Google

Die Oxydation der Hanssen-Säure $C_{19}H_{22}N_2O_6$.

Man löst 9,2 g Hanssen-Säure[1]) in 10 ccm konz. Schwefelsäure und verdünnt mit 490 ccm Wasser. Dazu läßt man bei einer Temperatur von 80° im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von 9 g CrO_3 in 25 ccm Wasser zufließen. Man hält die Lösung auf dieser Temperatur noch 2 Stunden. Dann läßt man die Temperatur auf 95° steigen und hält sie auf dieser Höhe 3 Stunden, um hierauf so lange zu kochen, bis alle Chromsäure verbraucht ist, noch ungefähr 1 Stunde. Die fertig oxydierte Lösung wird wie früher behandelt. Wenn die Lösung auf 25 ccm eingeengt wird, scheiden sich farblose, glasklare Hexaeder in einer Menge von 0,5 g ab. Es ist die Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6 \cdot 5H_2O$. Die Restlösung wird eingeengt und man bekommt 1,6 g von der Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ in sehr schmalen Oktaedern oder Würfeln, also entweder α- oder β-Form.

Die Säure $C_{17}H_{22}N_2O_6$. Die Hexaeder wurden dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Die Säure verliert in 2 Stunden beim Trocknen im Hochvakuum bei 110° über P_2O_5 5 Mol. H_2O.

4,860 mg Subst.: 0,970 mg. — 3,161 mg Subst.: 0,642 mg.

Ber. für $5H_2O$ 20,45 Gef. 19,96, 20,31.

3,743 mg Subst.: 7,970 mg CO_2, 2,11 mg H_2O. — 2,519 mg Subst.: 0,176 ccm N_2 (19,5°, 754 mm).

$C_{17}H_{22}N_2O_6$ (350)	Ber.	C 58,30	H 6,29	N 8,00
	Gef.	„ 58,06	„ 6,31	„ 8,09.

Optische Drehung: Eine 0,566-proc. wäßrige Lösung drehte im 1,9 dm-Rohr + 0,49°.

$$[\alpha]_D^{18} = + 45{,}6° \pm 3°.$$

Die Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Die Säure wurde viermal aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Man bekommt entweder Oktaeder 1—2 mm dick (α-Form) oder sehr kleine Würfel und Prismen (β-Form). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 314° (u. Zers.).

Die reine Säure gibt keinen richtigen C-Wert bei der Mikroanalyse, wie die folgenden Werte zeigen:

[1]) Nach Leuchs, B. 55, 2406 (1922) dargestellt.

Digitized by Google

$C_{16}H_{20}N_2O_4$ (304)	Ber.	C 63,16	H 6,58	N 9,21
	Gef.	„ 62,00, 62,14	„ 6,72, 6,81	„ 8,89, 9,04
		„ 62,27, 62,20	„ 6,85, 6,71	„ 9,18.

Die Substanz wurde 2 Stdn. über P_2O_5 bei 110° im Hochvakuum getrocknet. Bei der letzten C-H-Analyse wurde sie bei 140° getrocknet. Dabei wird sie im Verlauf von 10 Stunden gelblich.

Die Makroanalyse dagegen hat den richtigen C-Wert geliefert.

Die Substanz wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

0,1664 g Subst.: 0,3869 g CO_2, 0,0986 g H_2O.

Gef. C 63,41 H 6,63.

Die zwei isolierten Krystallformen erlitten bei 110° über P_2O_5 im Vakuum den den früheren Angaben von Wieland und Münster[1]) entsprechenden Gewichtsverlust.

α-Form.

4,690 mg Subst.: 0,834 mg. — 0,1316 g Subst.: 0,0248 g. — 0,1225 g Subst.: 0,0227 g.

Ber. für $4H_2O$ 19,15 Gef. 17,78, 18,85, 18,53.

β-Form.

4,872 mg Subst.: 0,442 mg. — 5,202 mg Subst.: 0,471 mg.

Ber. für $2H_2O$ 10,59 Gef. 9,07, 9,05.

Optische Drehung: Eine 1,310-proc. wäßrige Lösung drehte im 1,9 dm-Rohr − 2,99°.

$$[\alpha]_D^{22} = -120{,}1^\circ \pm 2^\circ.$$

1. Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ aus Brucin	Gemisch von 1 und 3	3. Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ aus Hanssen-Säure
Schmelzp. 314° (u. Zers.)	314° (u. Zers.)	314° (u. Zers.)

Die Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ aus Hanssen-Säure ist also identisch mit der Säure $C_{16}H_{20}N_2O_4$ aus Brucin.[2])

[1]) A. **469**, 223 (1929). [2]) A. **469**, 223 (1929).

Digitized by Google

Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten mittels der Drehwertsmethode II;

von *Erik Hägglund* und *F. W. Klingstedt.*

[Eingelaufen am 12. August 1929.]

In Anlehnung an unsere Untersuchung über die Drehwerte von einem hochweiß gebleichten Holzzellstoff, der schon früher im Institut von Hess[1]) untersucht worden war, in Kupferamminlösung, haben Hess und Ljubitsch[2]) diesen Stoff einer erneuten Untersuchung unterzogen, welche sich durch bedeutend größere Genauigkeit auszeichnet. Auf Grund dieser Untersuchung meint nun Hess, daß unsere Zweifel über die *allgemeine* Verwendbarkeit der Drehwertsmethode zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten verschiedener Herkunft nicht berechtigt wären. Da die Frage nach der *Zuverlässigkeit* dieser Methode für die Zellstoffchemie von großem Interesse ist und da Hess zugleich durch seine Wiedergabe von einem Teil der Befunde, unserer Meinung nach, eine leicht zu mißverstehende Darstellung derjenigen Resultate gegeben hat, wozu die verschiedenen Untersuchungen geführt haben, sehen wir uns genötigt, die erörterte Frage in Anlehnung an einige ergänzende Versuche noch einmal zu diskutieren.

Wir fanden für die von uns untersuchte Baumwolle und Sulfitcellulose, daß bei den Drehwertskurven „der typische Verlauf von Cellulosekurven deutlich hervortritt, nur liegen die Drehwerte etwas tiefer.“[3]) Hess stellt in seiner zweiten Mitteilung in voller Übereinstimmung hiermit fest, „daß die Fremdstoffe des Zellstoffs keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Drehwertskurve, wohl aber einen solchen auf die Höhe der Drehwerte ausüben.“ Weil wir gefunden hatten, daß das Roggenstroh-Xylan[4]) *stärker*

[1]) A. **444**, 289 (1925). [2]) A. **466**, 1 (1928).
[3]) A. **459**, 26 (1927).
[4]) Anläßlich einer Bemerkung von Lüdtke [A. **466**, 53 (1928)] über die Differenz der von uns ermittelten Werte von den für das

Digitized by Google

nach links dreht als die reine Cellulose und da ferner Lüdtke[1]) nachgewiesen hat, daß das Steinnuß-Mannan rechtsdrehende Kupferamminverbindungen enthält, und weil wir eine fast vollkommene Übereinstimmung im Verlauf der Kurve für sehr reine Baumwolle und für den durch einige Beimengungen verunreinigten Zellstoff gefunden hatten, nahmen wir an, daß es offenbar eintreffen konnte, daß der gesamte Drehungseffekt der Begleitstoffe bei *geeigneten* Mischungsverhältnissen den für die reine Cellulose charakteristischen Betrag erreichen könnte. Diese Möglichkeit wird von Hess mit folgenden Worten zugegeben: „Es ist selbstverständlich zuzugeben, daß dies unter gewissen Umständen der Fall sein könnte." Wir haben in Anlehnung hieran geltend gemacht, daß man in *gewissen Fällen allein aus den Drehwertsmessungen* die Homogenität und den Reinheitsgrad des Zellstoffs gar nicht oder nur schlecht beurteilen kann. Gegen diese Schlußfolgerung wendet sich nun Hess und meint, daß sie *nicht* zutrifft.

Er sagt im Gegenteil, daß zur Beurteilung der Reinheit eines Zellstoffs es also oft genügen wird, „nur einen einzigen Drehwert zu bestimmen, dessen procentuale Abweichung von dem korrespondierenden Drehwert unserer Standardcellulose ein Maß für die Anwesenheit von Mannan und Xylan bedeutet. Chemisch reiner Zellstoff liegt dann vor, wenn nach den Reinigungsverfahren der Drehwert dauernd konstant bleibt und mit dem der Standard-cellulose übereinstimmt."

Aus den Ergebnissen von Hess selbst läßt sich indessen schon entnehmen, daß die von uns vorausgesehenen Fälle sehr wohl vorkommen können.

Da er in seinen beiden Untersuchungen zwei verschiedene Verfahren angewendet hat, werden wir sie ge-

---

Bambus-Xylan beobachteten Werten möchten wir nur darauf hinweisen, daß nach den *von uns mitgeteilten Analysen*, das untersuchte Xylan ein nicht ganz reines Präparat war. Wie wir früher angegeben haben, hatte die Untersuchung über die Drehung des Xylans nur einen orientierenden Charakter.

[1]) A. 456, 201 (1927).

Digitized by Google

sondert besprechen. Bei der ersten Untersuchung, welche unsere Kritik der Drehwertsmethode eben veranlaßte, wurde die Cellulosekonzentration in der von unlöslichen Anteilen durch scharfes Filtrieren befreiten Lösung bestimmt und die Drehwerte auf diese Konzentration bezogen. An dieser Methode haftet natürlich ein *prinzipieller* Fehler, da durch ein solches Verfahren *nur die* in der Kupferamminlösung *löslichen Anteile* des Zellstoffs von der Drehwertsbestimmung erfaßt werden. Wenn der Zellstoff als wesentliche Beimengung z. B. nur Mannan enthält, das nach Hess in feinverteiltem Zustande suspendiert bleibt und in diesem Zustande an der Drehung nicht Teil nimmt, muß die Lösung die für reine Cellulose charakteristischen Drehwerte ergeben. Über die Anwesenheit des Mannans und ähnlicher Begleitstoffe in dem untersuchten Präparat kann uns eine so ausgeführte Drehwertsbestimmung folglich keine Auskunft geben. Eine Reinigung des Zellstoffs, welche die in der Kupferamminlösung unlöslichen Bestandteile wegbringt, hat selbstverständlich keinen Einfluß auf die Drehung. Mit Hilfe der Kupferammin-Methode können wir nach Hess zwar das Mannan isolieren[1]), befinden uns aber, wenn wir diese Operation vornehmen, schon außerhalb der ursprünglichen und eigentlichen Drehwertsmethode.

Daß die Drehwertsbestimmung, in erwähnter Weise ausgeführt, auch bei vollständig löslichen Zellstoffarten eine ungenügende Charakterisierung ergeben kann, ist offensichtlich. Der Stoff möge an Begleitstoffen, welche auf die Drehung einwirken können, Xylan und Glucosan enthalten. Das erste dreht stärker, das zweite schwächer als die reine Standardcellulose nach links.[2]) Man bestimmt nach dem Vorschlag von Hess nun einen einzigen Drehwert. Wenn die beiden Stoffe in einem gewissen Mischungsverhältnis vorkommen, kann es also passieren, daß man den für die reine Cellulose gültigen Wert bekommt. Bei effektiver Behandlung mit konz. Lauge werden diese Begleitstoffe ent-

[1]) A. **466**, 18 (1928). [2]) A. **466**, 70 (1928).

Digitized by Google

fernt und man erhält reine Cellulose, ohne daß man es an dem Drehwert wahrnehmen kann.

Wenn man bedenkt, daß in den aus verschiedenen Pflanzen erhältlichen Zellstoffen außer den schon genannten, noch mehrere andere Begleitstoffe vorkommen können, wie z. B. Galaktan, Fructan, Araban, Methylpentosane, Uronsäuren, bei der Isolierung der Stoffe entstandene Oxydations- oder Hydrolysenprodukte, und daß sie je nach der Darstellungsweise des Zellstoffs sehr verschiedene Löslichkeit besitzen können, so ist es klar, daß die Kombinationsmöglichkeiten unendlich groß sind. Nach unserer Ansicht ist es einstweilen unmöglich zu entscheiden, wie weit die Drehwertsmethode den Ansprüchen auf eine scharfe Charakterisierung der verschiedenen Zellstoffpräparate genügen wird.

Wir gehen nun zu einer näheren Diskussion der von Hess und von uns ermittelten experimentellen Tatsachen über. Wir hatten für die Baumwolle, welche nach unseren Analysen sehr rein war, sowie für den Sulfitzellstoff und für die daraus bereitete α-Cellulose Drehwerte gefunden, welche im Vergleich mit den Werten für die Standardcellulose zu niedrig waren. Wir setzten voraus, daß die Diskrepanz in gewissen Verschiedenheiten methodischer oder apparativer Art wurzelte und haben keine Ansprüche erhoben, unsere Werte *absolut genommen* als richtige zu betrachten. Mit Rücksicht auf die von Hess für reine Baumwolle festgestellten Drehwerte war es ja klar, daß wir absolut genommen eine gleichmäßige *Verschiebung* der drei Kurven bekommen hatten.[1]) Dieser Tatsache wohl bewußt, gründeten wir unsere Schlußfolgerungen nur auf die *relative Lage* und *den relativen Verlauf* der Kurven.

[1]) Die wesentliche Fehlerquelle bei unserer *Berechnung* der Drehwerte lag, wie wir später festgestellt haben, einfach darin, daß die Schichtdicke nicht ganz exakt und zwar um 1,4 mm zu klein war. Durch die Umrechnung auf 5 cm wurden die Fehler derart vergrößert, daß wir eine deutliche Verschiebung der Kurven erhielten. Da wir einen genügend lichtstarken Polarisationsapparat nicht besaßen, konnten wir für die Ausmessung der stärkeren Konzentrationen leider nicht eine größere Schichtdicke verwenden. — Beim Bestimmen der Kohlehydratkonzentrationen haben wir sicher nicht, wie Hess vermutet, Fehler gemacht, welche die Meßgenauigkeit überschreiten. Wir konnten nämlich feststellen, daß die Lösung nach dem Koagulieren der aufgelösten Kohlehydrate gelöste, organische Stoffe in nennenswerter Menge *nicht* enthielt.

Digitized by Google

Nachdem Hess die Drehung der von uns angewendeten Baumwolle bestimmt und auch mit der Drehwertsmethode konstatiert hatte, daß sie nahezu *reine Cellulose* war, können wir nunmehr eine Umrechnung unserer Werte vornehmen, die uns in den Stand setzt, unsere Werte genauer als vorher zu interpretieren. Die Werte für die Baumwolle zeigen nach Hess eine mittlere Abweichung von 1,01 Proc., in positiver Richtung von der Standardkurve aus gerechnet. Wir wählen nun unsere Baumwollkurve als Nullkurve und berechnen für unsere beiden anderen Kurven die mittlere Abweichung von dieser Nullkurve.[1]) Für den *Zellstoff* finden wir dann eine mittlere Abweichung von 3,3 Proc. im Sinne einer stärkeren Linksdrehung und können somit sagen, daß die Zellstoffkurve ein klein wenig auf der negativen Seite der Standardkurve liegen muß, wenn man in dem Maßstab von Hess rechnet. Diese Lage steht in gutem Einklang mit der Tatsache, daß der Zellstoff nach unserer analytischen Untersuchung als wesentliche, auf die Drehung wirkende Verunreinigung eben Xylan enthält. Dieses dreht nach übereinstimmenden Befunden stärker nach links als die Standardcellulose. Es wird sich wahrscheinlich, wenn keine Kompensation von Stoffen zustande kommt, die in entgegengesetzter Richtung drehen, die Kurve über die Standardkurve hinweg verschieben.[2]) Bei richtig durchgeführter Extraktion mit 17,5-proc. Lauge wird das Xylan so vollständig entfernt, daß man es mit den von uns benutzten analytischen Methoden, die doch ziemlich empfindlich sind, nicht mehr nachweisen kann. Wie es mit dem Mannan geht, spielt in diesem Zusammenhange keine Rolle, da es auf den Verlauf der Drehungskurve, welche nach dem *ersten* Verfahren von Hess ermittelt wurde, keinen Einfluß ausübt. Bei Umrechnung finden wir, daß die mittlere Abweichung von unserer Nullkurve 0,67 Proc. in negativer Richtung ausmacht, oder m. a. W. unsere Kurve für die α-Cellulose fällt praktisch genommen mit der Standardkurve zusammen. Dies steht in vollem Einklang mit der *analytischen* Feststellung, daß unsere α-Cellulose keine Furfurolzahl hat und eine gute gereinigte Cellulose darstellt.

Hess hat bei seiner späteren Untersuchung gefunden, daß der Zellstoff eine mittlere Abweichung von +7,61 Proc. hat. In der untersuchten Zellstoffprobe scheint es also gewisse Mengen von Verun-

[1]) Man könnte die Umrechnung unschwer auch auf die Kurve der Standardcellulose beziehen. Die gewählte Berechnung ist indessen einfacher und mag für diese Diskussion genügen.

[2]) Welchen Verlauf die Drehwertskurve von einem Gemisch aus reiner Cellulose und Xylan tatsächlich haben wird, läßt sich kaum genau voraussehen, da man ja nicht weiß, wie die Gleichgewichte sich in einem solchen Gemisch einstellen werden. Nur diesbezügliche genaue Versuche können hier Auskunft geben. Hoffentlich werden diese und ähnliche Fragen im Institut von Hess eine erfolgreiche Bearbeitung erfahren.

Digitized by Google

reinigungen zu geben (es sei denn, daß sie weniger nach links, nach rechts oder gar nicht drehen), welche die Drehungskurve in positiver Richtung von der Standardkurve verlegen, und die nicht in unserer Probe bei der Bestimmung der Drehung zum Vorschein kamen.[1]) Durch einmalige Auslaugung mit 17,5-proc. Lauge ist es Hess gelungen, einen Teil von diesen Beimengungen zu entfernen, so daß die mittlere Abweichung bis auf 3,74 Proc. sank. In welchem Maße diese Erniedrigung der Abweichung auf der Entfernung des Mannans beruht, läßt sich kaum beurteilen, und ob ferner alles Xylan abgeführt worden ist, weiß man auch nicht, da die Drehung immer noch von den schwächer nach links, also in positiver Richtung drehenden Beimengungen beeinflußt wird.

Es scheint uns unter solchen Umständen nicht ganz verständlich, warum Hess den Schlußsatz zieht, daß das Drehwertsverfahren im vorliegenden Fall *empfindlicher* ist als die Bestimmung der Zucker, Mannose und Xylose nach der Hydrolyse des Zellstoffs. Hess sagt, daß dieses Verfahren Hägglund und Klingstedt zu der Auffassung geführt hat, „daß nach einmaliger Behandlung des Zellstoffs mit 17-proc. Natronlauge die Begleitstoffe quantitativ abgetrennt worden seien", während der Vergleich seiner Kurven zeigen soll, daß dies noch nicht der Fall ist. Damit kein Mißverständnis bezüglich dieser Frage entsteht, wollen wir ausdrücklich betonen, daß diese Behauptung sich nur auf ganz spezielle Begleitstoffe bezieht. In der von Hess zitierten Abhandlung[2]) hat der eine von uns (K.) sich *nur* mit der Bestimmung von Pentosan (Xylan) und Mannan befaßt. Er hat *nur* behauptet, daß es leicht gelingt, diese hemicelluloseartigen Bestandteile zu entfernen, wenn man den Zellstoff in geeigneter Weise mit konz. Lauge behandelt. Hierbei handelt es sich *nur* um ziemlich weit

---

[1]) Da ein Teil des Zellstoffs (rund 10 Proc.) bei unseren Versuchen sich nicht löste, läßt sich zwar nicht mehr entscheiden, ob vielleicht diese Fremdstoffe in dem unlöslichen Anteil geblieben sind.

[2]) Pappers- o. Trävarutidskrift för Finland, 1927, Heft 5. In dieser Abhandlung sind verschiedene Fehlerquellen bei der Bestimmung des Pentosans und Mannans und die Zuverlässigkeit der analytischen Befunde näher diskutiert worden. Aus dieser Erörterung mag wohl hervorgehen, wie hoch die Empfindlichkeit der angewendeten Methoden geschätzt werden kann.

Digitized by Google

aufgeschlossene Sulfitzellstoffe. Daß diese Schlußfolgerung nicht für Natronzellstoff gültig ist, haben wir später nachgewiesen.[1]) Durch weitere Versuche über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll, hat sich herausgestellt, daß man diese Begleitstoffe, und vor allem das Mannan, nicht aus allen Sulfit- und Sulfatzellstoffen durch einfache Laugenbehandlung vollständig entfernen kann. Mit der Abtrennung von *anderen* Begleitstoffen haben wir uns vorläufig nicht beschäftigt.

Unsere Drehwertsbefunde stimmen mit unseren analytischen Ergebnissen gut überein. Aus dem Befund von Hess können wir im vorliegenden Fall keine klare Entscheidung in bezug auf die Entfernung der erwähnten Begleitstoffe treffen.

Hess behauptet, daß seine erneuten Versuche in Übereinstimmung mit den früheren über das polarimetrische Verhalten eines Sulfitzellstoffs stehen. Auch diese Behauptung scheint uns nicht ganz klar. Hess fand damals, daß der Zellstoff eine Abweichung von nur 0,08 Proc. zeigte. Aus dem Drehwert zu schließen, wäre der Stoff somit reine Cellulose gewesen, was nach der späteren Untersuchung von Hess und uns für den unbehandelten Stoff *nicht mehr* zutrifft.[2]) Durch briefliche Mitteilung haben wir von Herrn Hess erfahren, daß das frühere Präparat einer Vorbehandlung unterzogen worden war, die in seiner Abhandlung *nicht* vermerkt worden ist. Die Behandlung

---

[1]) Cellulosechemie **9**, 77 (1928).

[2]) Da die genaue Zusammensetzung des von Hess *zuerst* untersuchten Stoffs analytisch nicht festgestellt worden ist, lassen sich die Ergebnisse seiner beiden Untersuchungen über die Drehwerte des Sulfitzellstoffs nicht vollständig vergleichen. Ohne Zweifel enthielt auch der erste Stoff, der nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. Opfermann nur hochweiß gebleicht, aber nicht in besonderer Weise gereinigt worden war, wie *alle* mit Hypochlorit gebleichten Sulfitzellstoffe gewisse, wahrscheinlich nicht allzu große Mengen von hemicelluloseartigen Begleitstoffen. So teilt uns Herr Opfermann mit, daß verschiedene von ihm analysierte Muster der in ähnlicher Weise gebleichten Zellstoffe alle einen Pentosangehalt von ungefähr 4 Proc. hatten (nach der Phloroglucidmethode bestimmt).

Digitized by Google

bestand in einer Extraktion mit 2-proc. Natronlauge bei 95° unter Stickstoff, so lange, bis die Lauge farblos ablief. Durch diese Vorbehandlung ist wahrscheinlich ein nicht ganz unbeträchtlicher Teil vom Xylan ausgelöst worden, das Mannan dagegen, wenn überhaupt, nur zum geringeren Teil in Lösung gegangen. Der letztgenannte Stoff hat aber aus schon dargelegten Gründen keinen Einfluß auf die Drehung ausüben können. Aus der Drehwertsmessung hat man in diesem speziellen Falle somit keineswegs eine zuverlässige Auskunft über die Homogenität der totalen Stoffmenge, höchstens vielleicht über seine gelöste Phase erhalten. Nach wie vor läßt sich natürlich die damals auf Grund der Drehwertsmethode aufgestellte Behauptung von Hess nicht aufrecht halten, daß auch der in 17,5-proc. Natronlauge lösliche Anteil der Holzzellstoffe chemisch *reine Cellulose sein muß.*[1]) Wenn Hess in seiner späteren Abhandlung hervorhebt, daß bei der α-Cellulosebestimmung Cellulose mit in die Alkalilauge geht, was mit den Angaben der früheren Literatur in Übereinstimmung steht, so drückt er nunmehr die Sache ganz richtig aus.

Da die mittlere Abweichung für Ramiecellulose nach Hess[2]) etwas größer als die für Holzzellstoff und gereinigte Baumwolle gefundene ist, haben wir, um das Ergebnis der Drehwertsbestimmungen beurteilen zu können, die Zusammensetzung der Ramiefaser näher untersucht.[3]) Während wir in der rohen Faser 1 Proc. Pentosan nachweisen konnten, fanden wir in der gebleichten Reinramie überhaupt keine Hemicellulose. Die Abweichung muß hier

---

[1]) In seiner ersten Abhandlung sagt Hess (S. 293): „Unsere Drehwertskurven zeigen, daß auch der in 17,5-proc. Natronlauge lösliche Anteil (11—12 Proc.) chemisch reine Cellulose sein muß." In der zweiten Abhandlung heißt es: „Wir hatten damals gefolgert, daß die Anteile, die bei der α-Cellulosebestimmung in Lösung gehen, keineswegs nur Fremdstoffe sein müssen, sondern alkalilösliche Cellulose enthalten können."

[2]) a. a. O., S. 305.

[3]) Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. H. Meyer für die freundliche Überlassung dieser Stoffe herzlichst zu danken.

Digitized by Google

von andersartigen Beimengungen, vielleicht von Oxydationsprodukten, verursacht worden sein.

In seiner späteren Untersuchung hat Hess insofern ein verändertes Verfahren benutzt, als er dabei nicht die wirkliche Konzentration der *gelösten* Substanz bestimmt, sondern die Drehwerte auf die *eingewogene* Stoffmenge bezieht. Durch diese Modifikation der ursprünglichen Methode lassen sich somit alle solche Beimengungen erkennen, welche in der Kupferlösung unlöslich sind. Auch die modifizierte Methode scheint jedoch mit einer prinzipiellen Unsicherheit behaftet zu sein. Wie u. a. die Versuche von Hess selbst erwiesen haben[1]), ist ein und dieselbe Cellulose *in dem Sinne* nicht immer einheitlich, daß oft ein Teil der Faser zwar stark quillt, aber nicht in Lösung geht. Diese Anteile werden selbstverständlich bei der Anwendung des neuen Verfahrens als eine fremde Beimengung hervortreten. Hätte man bei der polarimetrischen Untersuchung derjenigen Stoffe, mit welchen sich Hess in seiner ersten Arbeit befaßt hat, dieses Verfahren benutzt, so müßte man aus den Drehwertskurven schließen, daß z. B. sowohl der untersuchte Holzzellstoff (etwa 10 Proc. unlöslich) wie die Ramiecellulose (5 Proc. unlöslich) sehr verunreinigte Cellulosearten darstellen. Auf Grund der analytischen Untersuchung kann man indes behaupten, daß die nach der ursprünglichen Methode erhaltenen Ergebnisse den Tatsachen weit genauer entsprechen.

Wenn man einen Zellstoff zu untersuchen hätte, der außer löslicher Cellulose nur noch andere *lösliche* Polyosen enthält, könnte es selbstverständlich auch bei dem modifizierten Verfahren passieren, daß man aus oben schon angegebenen Gründen auf den Wert der reinen Cellulose kommen kann. Zwar hat Hess durch seine spätere Untersuchung festgestellt, daß eine diesbezügliche Kompensation nicht durch ein Gemisch aus dem Holz-Mannan und -Xylan zustande kommen kann. Diese Feststellung bezieht sich

[1]) Vgl. z. B. Hess, „Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter". Leipzig 1928, S. 315.

Digitized by Google

aber vorläufig nur auf einen speziellen Fall und es ist unmöglich vorauszusehen, wie sich andere Cellulosearten bzw. mit noch anderen Begleitstoffen verunreinigte Holzzellstoffe verhalten werden.

Durch diese Diskussion glauben wir genügend gezeigt zu haben, daß man in vielen Fällen nicht *allein* aus den Drehwertsmessungen die Homogenität und den Reinheitsgrad des Zellstoffs wird beurteilen können. Aber wir erkennen gern an, daß die Drehwertsbestimmung in Kupferamminlösung ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung von Zellstoffen geworden ist, nachdem es Hess gelungen ist, diese Methode so genau zu gestalten. Durch seine gründlichen Untersuchungen steht auch unserer Ansicht nach die Tatsache fest, daß reine Cellulose unabhängig davon, ob sie in Alkali löslich oder unlöslich ist, immer dieselbe charakteristische Drehwertskurve gibt. Unsere Ansichten weichen aber von der Meinung von Hess in der Hinsicht ab, daß wir den umgekehrten Satz nicht als immer gültig anerkennen wollen.

Zusammenfassend wollen wir unsere früher schon geäußerten *prinzipiellen* Bedenken nochmals wiederholen: solange die Drehung der verschiedenen Begleitstoffe nicht festgestellt worden ist, muß das Drehwertsverfahren mit entsprechender Vorsicht angewendet werden. Das Verfahren ist wertvoll, es kann aber unter Umständen versagen und man darf seine Bedeutung nicht überschätzen.

Versuche.

Das Pentosan wurde durch die Barbitursäuremethode bestimmt. Für die Mannanbestimmung wurde das Verfahren von Hägglund und Klingstedt angewendet.[1]) Das Lignin bestimmten wir durch die Salzsäuremethode.

Sulfitzellstoff. Der Fichtenzellstoff enthielt 8,88 Proc. Feuchtigkeit, 1,1 Proc. Asche und 2,03 Proc. Lignin. Die Furfurolzahl war 3,54 Proc. und der „Pentosangehalt", aus der Furfurolmenge mal 1,71 auf absolut trockne und aschefreie Substanz berechnet, machte somit 6,1 Proc. aus. Der Stoff enthielt weitere 9,5 Proc. Mannan.

[1]) Cellulosechemie 5, 57 (1924).

Digitized by Google

Als wir diesen Stoff 2 Stunden mit 17,5-proc. Natronlauge in Gegenwart von Glasperlen schüttelten, erwies sich das so erhaltene Präparat als pentosanfrei. Der Mannangehalt war aber nur bis auf 6,37 Proc. vermindert worden.

Eine einfache Mercerisierung, wobei 5 g Substanz mit 200 ccm Lauge während 1 Stunde geknetet wurden, ergab ein Präparat, das noch Spuren von Furfurol bildenden Stoffen (0,35 Proc.) enthielt. Ein ähnliches Resultat bekommt man durch Auskochen des Zellstoffs mit verdünnten Laugen, doch kann das Pentosan so nicht vollständig entfernt werden.

Sulfatzellstoff. Das technische Produkt enthielt 6,28 Proc. Feuchtigkeit, 0,84 Proc. Asche und 3,72 Proc. Lignin. Die Furfurolzahl war 5,52, was 9,43 Proc. Pentosan entspricht. Der Mannangehalt machte 5,81 Proc. aus. Durch einfache Behandlung mit Natronlauge von angegebener Stärke ließ sich das Pentosan nur zum Teil entfernen; die mercerisierte Substanz enthielt davon noch 5,27 Proc.

Wenn wir den Stoff während $1^1/_2$ Stunden mit Lauge und Glasperlen schüttelten, konnten wir den Pentosangehalt auf 2,64 Proc. und den Mannangehalt auf 4,66 Proc. herunterbringen. Auch in diesem Falle hat sich das Mannan als schwieriger entfernbar erwiesen.

Ramie. Das Rohprodukt enthielt 7,9 Proc. Feuchtigkeit, 1,87 Proc. Aschenbestandteile. Aus 4,9988 und 5,0030 g Substanz wurden 0,1562 und 0,1563 g Niederschlag erhalten. Im Mittel berechnet sich die Furfurolzahl zu 1,61 Proc. und der Pentosangehalt zu 2,76 Proc.

Die Reinramie enthielt 4,85 Proc. Feuchtigkeit und 0,58 Proc. Asche. Aus beinahe 5 g Substanz wurden in zwei Versuchen nur Spuren (etwa 0,005 g) von einem dunkelgefärbten Niederschlag erhalten.

Anmerkung bei der Korrektur. Wir müssen daran festhalten, daß unsere Drehungs*winkel* recht genau ermittelt worden sind. Wenn wir nun bei der Berechnung der Drehungs*kurven* die richtige Schichtdicke einführen (vgl. S. 289), so erhalten wir für die mittlere Abweichung von den Werten der Standardcellulose folgende Werte, denen wir die entsprechenden Werte von Hess gegenüberstellen (vgl. nachstehende Tabelle).

Nachdem wir diese Korrektur angebracht haben, sind unsere Werte selbstverständlich *vollkommen vergleichbar* mit den Werten in der *ersten* Abhandlung von Hess. Es kann nicht richtig sein, so wie es Herr Hess macht, die Drehungszahlen aus seiner *zweiten* Abhandlung ohne weiteres mit den Zahlen in unserer, methodisch mit seiner *ersten* Arbeit

Digitized by Google

Tabelle.

	Methode I		Methode II
	H. u. Kl. neu ber.	H. M. u. Lj. A. 414, 305.	H. u. Lj. A. 466, 4.
Holzzellstoff	− 2,02	− 0,08	+ 7,61
Merc. „	+ 0,39		+ 3,74
Baumwolle	+ 1,09	+0,9, −0,05	+ 1,01

übereinstimmenden Untersuchung zu vergleichen: 1. weil er später ein *prinzipiell* verschiedenes Verfahren angewendet hat, 2. weil er ein Zellstoff-Präparat benutzt hat, das in bezug auf die Natur der Verunreinigungen zweifellos mit dem früher untersuchten Holzzellstoff *nicht identisch* gewesen ist. Das geht unabhängig von der Methode am deutlichsten aus den obigen Drehwerten des mercerisierten Zellstoffs hervor. Wir finden für unseren mit Lauge behandelten Stoff praktisch dieselben Werte wie für reine Cellulose (mittl. Abw. + 0,4). Hess dagegen findet für sein ebenso mercerisiertes, aber leider nicht näher analysiertes Produkt niedrigere Werte (mittl. Abw. + 3,74), die sehr wahrscheinlich dadurch bedingt sind, daß die Lauge aus *diesem* Stoff im Gegensatz zu unserem Falle nicht das Mannan *vollständig* entfernt hat (vgl. den experimentellen Teil). Die beschränkte Identität der verschiedenen Stoffe ist ja gar nicht unerwartet. Es ist doch jedem Zellstoff-Chemiker bekannt, daß Holzzellstoffe, die nach einem gewissen Verfahren aus dem Holz isoliert werden, äußerst *selten vollkommen identisch* sind in bezug auf den Gehalt der verschiedenen Begleitstoffe und auf deren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Digitized by Google

Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten;

von *K. Hess.*

(Eingelaufen am 1. Oktober 1929.)

In der Tabelle sind die Meßergebnisse von Hägglund-Klingstedt[1]) und Hess-Ljubitsch[2]) der drei in Frage stehenden Präparate in Procenten der mittleren Abweichung von den Werten einer Standardcellulose zusammengestellt.[3])

	Hägglund-Klingstedt	Hess-Ljubitsch
Roher Zellstoff	+ 5,2%	+ 7,6%
Merz. Zellstoff	+ 7,5	+ 3,7
Baumwolle	+ 7,7	+ 1,0.

Die von Hägglund und Klingstedt aus ihren Zahlen gefolgerte praktische Übereinstimmung der Drehwerte trifft *nicht* zu. Als Ursache der Drehwertsunterschiede wird von den Autoren eine von ihnen zu niedrig in Rechnung gestellte Schichtdicke der gemessenen Lösungen angegeben. Nach unserer Auffassung kommt hinzu, daß der Kohlenhydratgehalt der gemessenen Lösungen von Hägglund und Klingstedt nicht exakt erfaßt worden ist. Dieser Gehalt ist durch Fällung der Lösungen mit Essigsäure ermittelt worden. Hess und Lüdtke[4]) haben festgestellt, daß dabei wesentliche Anteile Xylan gelöst bleiben, die erst auf Zusatz von Methanol ausfallen. Nur hierdurch wird verständlich, wenn von den Autoren für den rohen Zellstoff ein der reinen Cellulose näherliegender Drehwert als für mit Alkali vorbehandelten Zellstoff (merc. Zellstoff) gefunden worden ist.

Die richtigen Drehwerte lassen ohne weiteres erkennen, daß die Zusammensetzung für die drei Cellulosepräparate *nicht* dieselbe sein kann. Die Drehwertsmethode bestätigt die Anwesenheit von Fremdstoffen im Zellstoff, von denen Mannan und Xylan in reinem bzw. annähernd reinem Zustand isoliert wurden.[5])

[1]) A. **459**, 26 (1927). [2]) A. **466**, 1 (1928).

[3]) Bzgl. der Fehlergruppe vgl. A. **466**, 2 (1928); + bedeutet um den angegebenen Betrag nach der positiven Seite verschobene Drehwerte; reine Cellulose dreht unter den bekannten Bedingungen des Einzeldrehwertes bei $\alpha = -3{,}45^0 \pm 0{,}015^0$ (18/19°).

[4]) A. **466**, 22 (1928). [5]) Hess u. Lüdtke, A. **466**, 18 (1928).

Digitized by Google

Bei einem früheren Versuch[1]) war es uns noch nicht gelungen, ein Zellstoffpräparat vollständig in Lösung zu bringen. Der Drehwert wurde daher ausdrücklich[2]) auf den löslichen Teil bezogen, und unsere Aussage auf diesen beschränkt. Selbstverständlich bedeutete dies für den damaligen Versuch gegenüber unserer späteren Untersuchung eine gewisse Einschränkung. Aber diese Einschränkung berührt die Versuche von Hägglund und Klingstedt *nicht*. Das läßt sich ohne weiteres ihren eigenen Angaben entnehmen.

Einerseits bemerken die Autoren, daß die unlöslichen Anteile der Menge nach „verhältnismäßig gering" gewesen sind[3]), andererseits wurde von ihnen „sicher festgestellt, daß der schwerlösliche Teil *kein* Xylan und wenn überhaupt jedenfalls *sehr wenig* Mannan enthielt". Nach diesen Angaben ist in den von Hägglund und Klingstedt polarimetrisch gemessenen Lösungen das Mengenverhältnis von Xylan und Mannan praktisch dasselbe wie im Zellstoff. Es ist daher durchaus berechtigt, die von den Herren Hägglund und Klingstedt ausgeführten Drehwertsversuche ohne weiteres mit den von uns bestimmten zu vergleichen, auch wenn es dabei gelungen war, den Zellstoff ohne Rest in Lösung zu bringen.

Für das in dem untersuchten Zellstoff vorliegende Verhältnis Xylan:Mannan glaubten Hägglund und Klingstedt die Möglichkeit einer Drehwertskompensierung der beiden Kohlenhydrate in Kupferamminlösung zum Drehwert der Cellulose auf Grund ihrer Drehwerte annehmen zu können. Wenn wir auch selbstverständlich gelten lassen[4]), daß einmal ein Fall gefunden werden könnte, bei dem eine derartige Kompensierung eintritt, so ist diese Möglichkeit doch für das von Hägglund und Klingstedt angeführte Beispiel durch die Untersuchung von Hess und Ljubitsch ohne Zweifel ausgeschlossen worden.

---

[1]) Hess, Messmer u. Ljubitsch, A. **444**, 292 (1925).
[2]) a. a. O. Anm. 2. [3]) a. a. O. S. 29.
[4]) A. **466**, 7, 9 (1928).

Digitized by Google

Register

über

Band 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475 und 476.

Sachregister.

Acetylenderivate, Struktur u. spektrochemisches Verhalten, v. Auwers u. Bergmann **476**, 272.

Aconitum-Alkaloide, Majima u. Morio **476**, 171, 181, 194, 203.

Äther, Einwirkung von Ozon, Fischer **476**, 233.

Agathen-disäure, Ruzicka u. Hosking **469**, 147.

Alkali-organische Verbindungen, Ziegler u. Mitarb., **473**, 1, 36, 57.

Alkohole, Einwirkung von Ozon, Fischer **476**, 233.

Alkoxosäuren u. ihre Salze, Meerwein u. Bersin **476**, 113.

N-Alkyl- u. Aryl-tetrahydro-indazole, v. Auwers, Conrad, Ernecke u. Ottens **469**, 57.

Ammonium- u. Sulfoniumhydroxyde, Zerfall, v. Braun, Teuffert u. Weißbach **472**, 121.

Amyrine, Ruzicka, Huyser, Pfeiffer u. Seidel **471**, 21.

Anthracen, β-Oxy- u. Amino-derivate, v. Braun u. Bayer **472**, 90.

Ausbreitung hochmolekularer Substanzen zu dünnen Schichten, Katz u. Samwel **472**, 241; **474**, 296.

Autoxydationssysteme, kombinierte, Wieland u. Franke **475**, 19.

Benzanthron, Lüttringhaus u. Neresheimer **473**, 259.

Benz-α,β-isoxazolen, Ringöffnung, Lindemann u. Cissée **469**, 44.

o-Benzidinumlagerung d. 3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazols, Wittig, Kleiner u. Conrad **469**, 1.

Bergenin, Tschitschibabin, Kirssanow, Korolew u. Woroschzow **469**, 93.

2,3-Bisdesoxy-cellobiose, Derivate, Bergmann u. Breuers **470**, 33.

Brenztraubensäure, Reaktion mit Glycerin, Brigl, Schütze u. Hartung **476**, 215.

Brucin, Säuren durch CrO_3-Oxydation aus, Wieland u. Münster **469**, 216.

Brucin u. Strychnin, strukturelle Beziehungen, Cortese **476**, 280.

Camphern, Synthese von, Diels u. Alder **470**, 62.

Carbonyle, photochemischer u. oxydativer Abbau, Reihlen, Gruhl u. v. Hessling **472**, 268.

Cedren, Ruzicka u. van Melsen **471**, 40.

Cellulose, Einwirk. von Fluorwasserstoff, Helferich u. Böttger **476**, 150.

Digitized by Google

Cellulosepräparate, Charakt. mit d. Drehwertsmethode, Hägglund u. Klingstedt **476**, 286. Hess **476**, 298.
Cellulose-xanthogenat, Konstitution, Lieser **470**, 104.
Chalkonreihe, Isomerieverhältnisse, Weygand u. Baumgärtel **469**, 225.
o-Chinamine d. Naphtalinreihe, Fries u. Küster **470**, 20.
p-Chinondihydrazone aus p-Oxy-azoverbindungen, Borsche, Müller u. Bodenstein **472**, 201; **475**, 120.
Chlorine, Synthese, Fischer u. Helberger **471**, 285.
Chlorophyll, Abbau durch Alkali, Treibs u. Wiedemann **471**, 146.
Choleinsäuren, Koordinationszahl in den, Rheinboldt, König u. Otten **473**, 249.
2-Desoxy-cellobiose, Bergmann u. Breuers **470**, 38.
Deuteroporphyrins, Synthese eines, Fischer u. Schormüller **473**, 211.
Diamino-4,4'-disazoverbindungen, aliphatisch-aromatische, Borsche, Müller u. Bodenstein **475**, 120.
α,α-Diaryl-β-benzo-hydrazyle, Goldschmidt u. Bader **473**, 137.
Dinaphtylreihe, optisch aktive Heterocyclen u. Azofarbstoffe, Kuhn u. Goldfinger **470**, 183.
Dioxy-4,4'-disazoverbindungen, aliphatisch-aromatische, Borsche, Müller u. Bodenstein **475**, 120.
2,3-Diphenyl-indon, Meisenheimer u. Theilacker **469**, 26.
Diphenylmethanderivate, thermischer u. hydrolytischer Zerfall, v. Braun **472**, 1.
Doppelbindungen, Best. in Sterinen, Reindel und Niederländer **475**, 147.
Eisen, Aktivierung von Hydroperoxyd, Wieland u. Franke **475**, 1.
Eisen, Rosten, Wieland u. Franke **469**, 257.
Eisen, Kobalt u. Nickel, Schwefel–Stickoxydverb. d., chem. Charakterisierung, Manchot u. Lehmann **470**, 255.
——, Konstitution, Manchot **470**, 261.
Eisen-Komplexe, Festigkeit, Franke **475**, 37.
Eisennitrosyl, Methylalkoholverb., Manchot u. Gall **470**, 271.
Eisen-tetra-nitrosyl, Manchot u. Enk **470**, 275.
Elemol, Ruzicka u. van Veen **476**, 70.
Ephedrine, Synthese und Homologen, Nagai † u. Kanao **470**, 159.
Epicyanilsäure, Wieland u. Kitasato **475**, 54.
Ergosterin der Hefe, Reindel u. Detzel **475**, 78.
Ergosterin, Umlagerungsversuche, Windaus u. Auhagen **472**, 185.
Ergosterinperoxyd, Umsetzungen, Windaus, Bergmann u. Lüttringhaus **472**, 195.
Essigferment, Bertho **474**, 1.
Fenchene, Ozonisation u. Konstitution, Komppa u. Roschier **470**, 129.
Fluorwasserstoff, Einwirk. auf Cellulose, Helferich u. Böttger **476**, 150.
Glycerin, Reaktion mit Brenztraubensäure, Brigl, Schütze u. Hartung **476**, 215.

Digitized by Google

Haftfestigkeit org. Radikale, v. Auwers u. Bergmann **472**, 287.
Hamameli-Tannin, Zucker aus, Schmidt **476**, 250.
Hexaphenyläthan, Dissoziationswärme, Ziegler u. Ewald **473**, 163.
——, Molekularvolum, Ziegler u. Ditzel **473**, 194.
Hochmolekulare Substanzen, Ausbreitung zu dünnen Schichten, Katz u. Samwel **472**, 241; **474**, 296.
Hochpolymere Verbindungen, Staudinger u. Mitarb. **474**, 145. Konrad, Bächle u. Signer **474**, 276.
Hydrazyle, Goldschmidt u. Bader **473**, 137.
Hydrierungen, Katal. unter Druck, v. Braun u. Bayer **472**, 90.
Hydrierung u. Dehydrierung bi- u. tricyclischer Terpen-Kohlenwasserstoffe, Zelinsky u. Lewina **476**, 60.
Hydroaromatische Reihe, Synthesen, Diels u. Alder **470**, 62.
Hydroperoxyd, Aktivierung durch Eisen, Wieland u. Franke **475**, 1.
Hypaconitin, Majima u. Morio **476**, 171.
Indolsynthese, Verlauf, Neber, Knöller, Herbst u. Trissler **471**, 113.
Isofenchen, homologes, Komppa **472**, 179.
Japaconitin A u. Japaconitin A_2, Identität mit Aconitin A, Majima u. Morio **476**, 194.
Katalysatoren, organische, Langenbeck, **469**, 16.
Kieselsäureester, polymere, Konrad, Bächle u. Signer **474**, 276.
Knallsäuren, Konstitution der polymeren, Wieland, Frank u. Kitasato **475**, 72. Wieland u. Kitasato **475**, 54.
Kohlenstoff, zur Kenntnis des „dreiwertigen", Ziegler u. Ewald **473**, 163. Ziegler u. Dietzel **473**, 194.
Kohlenwasserstoffe, ungesättigte, und Alkalimetallalkyle, Ziegler, Crössmann, Kleiner u. Schäfer **473**, 1.
——, Addition von Alkalimetallen, Ziegler, Colonius u. Schäfer **473**, 36.
——, Polymerisation unter dem Einfluß von Alkalimetallen u. Alkalimetallalkylen, Ziegler u. Kleiner **473**, 57.
Kryptopyrrol, halogenierte Methene, Fischer, Baumann u. Riedl **475**, 205.
Lobelia-Alkaloide, Konstitution, Wieland u. Dragendorff **473**, 83.
——, Synthesen, Wieland u. Drishaus **473**, 102. Scheuing u. Winterhalder **473**, 128.
——, gegenseitige Beziehungen, Wieland, Koschara u. Dane **473**, 118.
Lobelin, Begleitbasen, Wieland, Koschara u. Dane **473**, 118.
Lupeol, Ruzicka, Hulyser, Pfeiffer u. Seidel **471**, 21.
Mesaconitin, Morio **476**, 181.
Mesoporphyrin I, IV, XIII u. XIV, Synthesen, Fischer u. Kirrmann **475**, 266.
Metacyanilsäure, Wieland u. Kitasato **475**, 54.
Metallalkoholate u. Orthosäureester, Meerwein u. Bersin **476**, 113.

Digitized by Google

Metallcyanide, komplexe, Reihlen u. v. Kummer **469**, 30. Reihlen u. Zimmermann **475**, 101.
p'-Methylchalkon, System d. polymorphen Formen, Weygand u. Baumgärtel **469**, 225.
3-Methyl-4-phenylhydrazo-5-phenyl-isoxazol, o-Benzidin-Umlagerung d., Wittig, Kleiner u. Conrad **469**, 1.
Molekülverbindungen, organische, Rheinboldt, König u. Otten **473**, 249.
Molekülverbindungen d. Porphyrine, Treibs **476**, 1.
Monoaceton-glucose, neue Derivate, Josephson **472**, 217.
Naphthyl-2-essigsäure, Homologe, Fries u. Küster **470**, 20.
p-Nitrobenzoylchlorid, Veresterungen, Meisenheimer u. Schmidt **475**, 157.
$\Delta_{9,10}$-Oktalin, Hückel, Danneel, Schwartz u. Gercke **474**, 121.
Optisch aktive arom. Verbindungen, Synthese, v. Braun **472**, 1.
Oxalsäure, aktives Molekül, Oberhauser u. Schormüller **470**, 111.
Oxamid aus Dicyan, Langenbeck **469**, 16.
Oxime, Konstitution, Meisenheimer u. Theilacker **469**, 128.
p-Oxyazoverbindungen, p-Chinon-dihydrazone aus, Borsche, Müller u. Bodenstein **472**, 201. **475**, 120.
Oxydationsvorgänge, Mechanismus, Wieland u. Franke **469**, 257; **473**, 289; **475**, 1; **475**, 19.
2-Oxypyridin-5-arsinsäure, Derivate, Binz, Räth u. Urbschat **475**, 186.
Ozon, Einwirkung auf Äther u. Alkohole, Fischer **476**, 233.
Pericyanilsäure, Wieland u. Kitasato **475**, 54.
Phäo- und Phyllerythro-porphyrine, Fischer u. Bäumler **474**, 65.
Phenacylamine, Isomerieerscheinungen bei subst. arom., Wedekind u. Bruch **471**, 73.
Photochemie nitrierter Benzaldehyde, Bamberger u. Elger **475**, 288.
Phytol, Synthese, Fischer u. Löwenberg **475**, 183.
Polymorphismus org. Substanzen, Weygand **472**, 143.
Polyoxymethylene, Konstitution, Staudinger u. Mitarb. **474**, 145.
Polypeptide, Abbau mit Hypobromit, Goldschmidt u. Strauß **471**, 1.
Porphin-monopropionsäuren VI, III u. I, Fischer, Weichmann u. Zeile **475**, 241.
Porphyrine, Molekülverbindungen, Treibs **476**, 1.
Porphyrine u. Hämine, Acetate, Fischer, Hummel u. Treibs **471**, 237.
Δ^1- u. Δ^2-Pyrazoline, v. Auwers u. Cauer **470**, 284.
Pyrro-ätioporphyrins, Synthese eines, Fischer u. Schormüller **473**, 211.
Pyrroporphyrine, Synthese dreier, Fischer u. Schormüller **473**, 211.
Pyrroporphyrin, Überführung in Porphin-monopropionsäure III, Fischer, Weichmann u. Zeile **475**, 241.
Rhodoporphyrin, Konstitution, Fischer, Hummel u. Treibs **471**, 237.
Rhodoporphyrins, Synthese eines, Fischer u. Schormüller **473**, 211.

Digitized by Google

Schwefel-Stickoxydverb. d. einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels, chem. Charakterisierung, Manchot u. Lehmann 470, 255.
——, Konstitution, Manchot 470, 261.
Sinomenin, Konstitution, Kondo u. Ochiai 470, 224.
Stereochemie arom. Verbindungen, Kuhn u. Goldfinger 470, 183.
——, Kuhn 475, 131.
Stereochemie bicyclischer Ringsysteme, Hückel, Danneel, Schwartz u. Gercke 474, 121.
Stereochemie d. ges. dreiwert. Stickstoffs, Wedekind u. Bruch 471, 73.
Sterine der Hefe, Wieland u. Asano 473, 300.
Sterine, Best. d. Doppelbindungen, Reindel u. Niederländer 475, 147.
Strychnin u. Brucin, strukturelle Beziehungen, Cortese 476, 280.
Strychnos-Alkaloid, neues, Wieland u. Oertel 469, 193.
Substitution u. Addition, Meisenheimer u. Schmidt 475, 157.
Terpenen, Synthese von, Diels u. Alder 470, 62.
Terpenkohlenwasserstoffe, Hydrierung und Dehydrierung bi- und tricyclischer, Zelinsky u. Lewina 476, 60.
Terpenverbindungen, höhere, Ruzicka u. Hosking 469, 147. Ruzicka, Huyser, Pfeiffer u. Seidel 471, 21. Ruzicka u. van Melsen 471, 40. Ruzicka u. van Veen 476, 70.
Tetrahydro-indazoliumsalze, Aufbau und Spaltung quartärer, v. Auwers, Conrad u. Ernecke 469, 82.
Tetra-phenylen, Kuhn 475, 131.
Thionaphten, Fries u. Hemmecke 470, 1.
Triphenylmethan, neue Abkömmlinge, Wieland u. Kloss 470, 201.
Triphenylmethanderivate, Struktur u. spektrochem. Verhalten, v. Auwers u. Bergmann 476, 272.
Triphenylmethyl-äther einiger Di- u. Tri-saccharide, Josephson 472, 230.
Zerfall von Diphenylmethanderivaten, thermischer u. hydrolytischer, v. Braun 472, 1.
Zerfall quartärer Ammonium- u. Sulfoniumhydroxyde, v. Braun, Teuffert u. Weißbach 472, 121.
Zucker, Reduktionsprodukte, Bergmann u. Breuers 470, 38, 51.
Zucker aus Hamameli-tannin, Schmidt 476, 250.
Zymosterin, Reindel u. Weickmann 475, 86.

Digitized by Google

Autorenregister.

Alder, K., siehe O. Diels.
Asano, M., siehe H. Wieland.
Auhagen, E., siehe A. Windaus.
Auwers, K. v., und F. Bergmann **472**, 287, **476**, 272.
Auwers, K. v., und E. Cauer **470**, 284.
Auwers, K. v., J. Conrad und A. Ernecke **469**, 82.
Auwers, K. v., J. Conrad, A. Ernecke und B. Ottens **469**, 57.
Bächle, O., siehe E. Konrad.
Bader, J., siehe S. Goldschmidt.
Bamberger, E., und F. Elger **475**, 288.
Baumann, E., siehe H. Fischer.
Baumgärtel, H., siehe C. Weygand.
Bäumler, R., siehe H. Fischer.
Bayer, O., siehe J. v. Braun.
Bergmann, F., siehe K. v. Auwers.
Bergmann, M., und W. Breuers **470**, 38, 51.
Bergmann, W., s. A. Windaus.
Bersin, Th., siehe H. Meerwein.
Bertho, A. **474**, 1.
Binz, A., C. Räth und E. Urbschat **475**, 136.
Bodenstein, C. A., siehe W. Borsche.
Borsche, W., W. Müller und C. A. Bodenstein **472**, 201; **475**, 120.
Böttger, S., siehe B. Helferich.
Braun, J. v. **472**, 1.
Braun, J. v., und O. Bayer **472**, 90.
Braun, J. v., W. Teuffert und K. Weißbach **472**, 121.
Breuers, W. siehe M. Bergmann.
Brigl, P., M. Schütze und K. Hartung **476**, 215.
Bruch, E., siehe E. Wedekind.
Cauer, E., siehe K. v. Auwers.
Cissée, H., siehe H. Lindemann.
Colonius, H., siehe K. Ziegler.
Conrad, J., siehe G. Wittig.
Conrad, J., siehe K. v. Auwers.
Cortese, F. **476**, 280.
Crössmann, F., s. K. Ziegler.
Dane, E., siehe H. Wieland.
Danneel, R., siehe W. Hückel.
Detzel, A., siehe F. Reindel.
Diels, O., und K. Alder **470**, 62.
Ditzel, F., siehe K. Ziegler.
Dragendorff, O., siehe H. Wieland.
Drishaus, I., siehe H. Wieland.
Elger, F., siehe E. Bamberger.
Enk, E., siehe W. Manchot.
Ernecke, A., siehe K. v. Auwers.
Ewald, L., siehe K. Ziegler.
Fischer, F. G. **476**, 233.
Fischer, F. G., und K. Löwenberg **475**, 183.
Fischer, H., E. Baumann und H. J. Riedl **475**, 205.
Fischer, H., und R. Bäumler **474**, 65.
Fischer, H., und H. Helberger **471**, 285.
Fischer, H., G. Hummel und A. Treibs **471**, 237.
Fischer, H., und A. Kirrmann **475**, 266.
Fischer, H., und A. Schormüller **473**, 211.
Fischer, H., H. K. Weichmann und K. Zeile **475**, 241.
Frank, W., siehe H. Wieland.
Franke, W. **475**, 37.
Franke, W., siehe H. Wieland.
Fries, K., und E. Hemmecke **470**, 1.
Fries, K., u. A. Küster **470**, 20.

Digitized by Google

Gall, H., siehe W. Manchot.
Gercke, A., siehe W. Hückel.
Goldfinger, P., siehe R. Kuhn.
Goldschmidt, S., und J. Bader **473**, 137.
Goldschmidt, St. und K. Strauß **471**, 1.
Gruhl, A., siehe H. Reihlen.
Hägglund, E., und F. W. Klingstedt **476**, 286.
Hartung, K., siehe P. Brigl.
Helberger, H., siehe H. Fischer.
Helferich, B., und S. Böttger **476**, 150.
Hemmecke, E., siehe K. Fries.
Herbst, K., siehe P. W. Neber.
Hess, K. **476**, 298.
Hessling, G. v., siehe H. Reihlen.
Hosking, J. R., siehe L. Ruzicka.
Hummel, G., siehe H. Fischer.
Hückel, W., B. Danneel, A. Schwartz und A. Gercke **474**, 121.
Huyser, H. W., siehe L. Ruzicka.
Johner, H., siehe H. Staudinger.
Josephson, K. **472**, 217. 230.
Kanao, S., siehe W. N. Nagai.
Katz, J. R., und P. J. P. Samwel **472**, 241; **474**, 296.
Kern, W., H. siehe Staudinger.
Kirrmann, A., siehe H. Fischer.
Kirssanow, A. W., siehe A. E. Tschitschibabin.
Kitasato, Z., siehe H. Wieland.
Kleiner, H., siehe G. Wittig.
Kleiner, H., siehe K. Ziegler.
Klingstedt, F. W., siehe E. Hägglund.
Kloss, H., siehe H. Wieland.
Knöller, G., siehe P. W. Neber.
Komppa, G. **472**, 179.
Komppa, G., und R. H. Roschier **470**, 129.
Kondo, H., und E. Ochiai **470**, 224.
König, O., siehe H. Rheinboldt.
Konrad, E., O. Bächle und R. Signer **474**, 276.
Korolew, A. J., siehe A. E. Tschitschibabin.
Koschara, W., s. H. Wieland.
Kuhn, R. **475**, 131.
Kuhn, R., und P. Goldfinger **470**, 183.
Kummer, U. v., siehe H. Reihlen.
Küster, A., siehe K. Fries.
Langenbeck, W. **469**, 16.
Lehmann, G., siehe W. Manchot.
Lewina, R. J., siehe N. D. Zelinsky.
Lieser, Th. **470**, 104.
Lindemann, H., und H. Cissée **469**, 44.
Löwenberg, K., siehe F. G. Fischer.
Lüthy, M., siehe H. Staudinger.
Lüttringhaus, A., und H. Neresheimer **473**, 259.
Lüttringhaus, A., siehe A. Windaus.
Majima, R., und S. Morio **476**, 171. 194. 203.
Manchot, W. **470**, 261.
Manchot, W., u. E. Enk **470**, 275.
Manchot, W., und H. Gall **470**, 271.
Manchot, W., und G. Lehmann **470**, 255.
Meerwein, H., und Th. Bersin **476**, 113.
Meisenheimer, J., und W. Schmidt **475**, 157.
Meisenheimer, J., und W. Theilacker **469**, 26. 128.
Melsen, J. A. van, siehe L. Ruzicka.

Digitized by Google

Morio, S. **476**, 181.
Morio, S., siehe R. Majima.
Müller, W., siehe W. Borsche.
Münster, W., siehe H. Wieland.
Nagai †, W. N., und S. Kanao **470**, 159.
Neber, P. W., G. Knöller, K. Herbst und A. Trissler **471**, 113.
Neresheimer, H., siehe A. Lüttringhaus.
Niederländer, K., siehe F. Reindel.
Oberhauser, F., und J. Schormüller **470**, 111.
Ochiai, E., siehe H. Kondo.
Oertel, G., siehe H. Wieland.
Ottens, B., siehe K. v. Auwers.
Otten, R., siehe H. Rheinboldt.
Pfeiffer, M., siehe L. Ruzicka.
Räth, C., siehe A. Binz.
Reihlen, H., A. Gruhl und G. v. Hessling **472**, 268.
Reihlen, H., und U. v. Kummer **469**, 30.
Reihlen, H., und W. Zimmermann **475**, 101.
Reindel, F., u. A. Detzel **475**, 78.
Reindel, F., und K. Niederländer **475**, 147.
Reindel, F., und A. Weickmann **475**, 86.
Rheinboldt, H., O. König und R. Otten **473**, 249.
Riedl, H. J., siehe H. Fischer.
Roschier, R. H., siehe G. Komppa.
Russidis, D., siehe H. Staudinger.
Ruzicka, L., und J. R. Hosking **469**, 147.
Ruzicka, L., H. W. Huyser, M. Pfeiffer und C. F. Seidel **471**, 21.
Ruzicka, L., und J. A. van Melsen **471**, 40.
Ruzicka, L., und A. G. van Veen **476**, 70.
Samwel, P. J. P., siehe J. R. Katz.
Schäfer, O., siehe K. Ziegler.
Scheuing, G., und L. Winterhalder **473**, 126.
Schmidt, O. Th. **476**, 250.
Schmidt, W., siehe J. Meisenheimer.
Schormüller, A., siehe H. Fischer.
Schormüller, J., siehe F. Oberhauser.
Schütze, M., siehe P. Brigl.
Schwartz, A., siehe W. Hückel.
Schweitzer, O., siehe H. Staudinger.
Seidel, C. F., siehe L. Ruzicka.
Signer, R., siehe E. Konrad.
Signer, R., siehe H. Staudinger.
Staudinger, H., R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis und O. Schweitzer **474**, 145.
Strauß, K., siehe St. Goldschmidt.
Teuffert, W., siehe J. v. Braun.
Theilacker, W., siehe J. Meisenheimer.
Treibs, A. **476**, 1.
Treibs, A., siehe H. Fischer.
Treibs, A. und E. Wiedemann **471**, 146.
Trissler, A., siehe P. W. Neber.
Tschitschibabin, A. E., A. W. Kirssanow, A. J. Korolew und N. N. Woroschzow jun. **469**, 93.
Urbschat, E., siehe A. Binz.
Veen, A. G. van, siehe L. Ruzicka.
Wedekind, E. und E. Bruch **471**, 73.
Weichmann, H. K., siehe H. Fischer.

Digitized by Google

Weickmann, A., siehe F. Reindel.
Weißbach, K., s. J. v. Braun.
Weygand, C. 472, 143.
Weygand, C., und H. Baumgärtel 469, 225.
Wiedemann, E., siehe A. Treibs.
Wieland, H., und M. Asano 473, 300.
Wieland, H., und O. Dragendorff 473, 83.
Wieland, H., und I. Drishaus 473, 102.
Wieland, H., W. Frank und Z. Kitasato 475, 42.
Wieland, H., und W. Franke 469, 257, 473, 289, 475, 1. 19.
Wieland, H., und Z. Kitasato 475, 54.
Wieland, H., und H. Kloss 470, 201.
Wieland, H., W. Koschara und E. Dane 473. 118.
Wieland, H., und W. Münster 469, 216.
Wieland, H., und G. Oertel 193.
Windaus, A. und E. Auhagen 472, 185.
Windaus, A., W. Bergmann u. A. Lüttringhaus 472, 195.
Winterhalder, L., siehe G. Scheuing.
Wittig, G., H. Kleiner und J. Conrad 469, 1.
Woroschzow jun., N. N., siehe A. A. Tschitschibabin.
Zeile, K., siehe H. Fischer.
Zelinsky, N. D., und R. J. Lewina 476, 60.
Ziegler, K., H. Colonius und O. Schäfer 473, 36.
Ziegler K., F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer 473, 1.
Ziegler, K., und F. Ditzel 473, 194.
Ziegler, K., und L. Ewald 473. 163.
Ziegler, K., und H. Kleiner 473, 57.
Zimmermann, W., siehe H. Reihlen.

(Abgeschlossen am 30. November 1929.)

Digitized by Google

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstr. 3, Berlin W 10

Wir suchen und erbitten Angebot

Monatshefte für Chemie. Band 36. Evtl. gegen andern Band in Tausch.
Chemisches Zentralblatt. Sämtliche Jahrgänge von 1911–1918.
Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. 1868, 1869, 1878.
Zeitschrift für Elektrochemie. 1920, 1921, 1922, 1925.

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Wir kaufen jederzeit gegen bar

vollständige Reihen, Teilserien und einzelne Bände

Gefl. Angebote erbeten an

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstr. 3, Berlin W 10

Angebote von Bibliotheken

Zeitschriftenserien
und einzelnen Jahrgängen
sowie wertvollen Büchern

über Chemie, Physik und Grenzgebiete

stets erbeten an
die

Abteilung Antiquariat u. Vermittlungsstelle
VERLAG CHEMIE, G.m.b.H., Corneliusstr. 3, BERLIN W 10